



Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41546011_0073

Bau von hochempfindlichen Kernquadrupol - Resonanz - Spektro-
metern und Messungen damit, vorwiegend an Charge - Transfer -
Verbindungen des Jods.

Inaugural - Dissertation
zur
Erlangung der Doktorwürde
der
Fakultät für Chemie und Pharmazie
der
Ludwig - Maximilians - Universität
München

vorgelegt
von
Fritz Reiter
aus
München
Dezember 1971



Berichterstatter:

1. Prof. Dr. J. Voitländer

Mitberichterstatter:

1. Prof. Dr. H. D. Stachel

2. Prof. Dr. R. Gompper

Tag der mündlichen Prüfung: 9. Februar 72

Die vorliegende Arbeit wurde im Physikalisch - Chemischen Institut der Universität München in der Zeit vom Mai 1967 bis Dezember 1971 ausgeführt.

Herrn Prof.Dr.J. Voitländer danke ich für die Erteilung des Themas, sowie in ganz besonderem Maße für seine stete Hilfsbereitschaft und für wertvolle Ratschläge, die diese Arbeit wesentlich gefördert haben.

Herrn Diplomphysiker H. Wrubel und Herrn R. Brüggemann möchte ich für mehrere Diskussionen danken, die mir sehr nützlich waren.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft danke ich für finanzielle Unterstützung und Bereitstellung von Meßgeräten.

Inhaltsverzeichnis

1. Einleitung:

Historischer Rückblick und Aufgabenstellung der vorliegenden Arbeit.

2. Theoretischer Teil:

a. Theoretische Grundlagen

b. Der Zusammenhang zwischen den Observablen und der chemischen Bindung (TOWNES - DAILEY Modell)

3. Experimenteller Teil:

a. Experimentelle Grundlagen der Kernquadrupolresonanzspektroskopie

b. Oszillatortypen

c. Die Spektrometer und ihre Zusatzelektronik.

I. Schwachschwinger

II. Pendler

III. Zusatzelektronik

4. Meßergebnisse und Diskussion:

a. Aliphatische Jod - Verbindungen

b. Charge - Transfer - Komplexe

5. Zusammenfassung.

6. Literaturübersicht.

7. Anhang:

Photographische Aufnahmen der Spektrometer und ihrer Zusatzelektronik

1. Einleitung.

Die Anfänge der Hochfrequenzspektroskopie gehen auf Arbeiten von ZAVOISKY, BLOCH, PURCELL und POUND zurück. Während ZAVOISKY sich mit der paramagnetischen Resonanz beschäftigte, verdanken wir die grundsätzlichen Einsichten in die magnetische Kernresonanz den Arbeiten von PURCELL und POUND. Als jüngster Zweig der Hochfrequenzspektroskopie wurde die Kernquadrupolresonanz entwickelt: DEHMELT und KRÜGER beobachteten 1949 in Göttingen die ersten Kernquadrupolspektren.

Man hatte eine Methode gewonnen, die die Atomkerne als Sonden benutzt, um Aussagen über die Inhomogenität der elektrischen Ladungsverteilung in der Nähe eines Kernes zu erhalten. Experimentell zugänglich sind die Kernquadrupolkoppelkonstante und der Asymmetrieparameter. Die Koppelkonstante ist definiert als Produkt aus dem elektrischen Kernquadrupolmoment und der Maximalkomponente des auf Hauptachsen transformierten Feldgradiententensors, der durch die den Kern umgebenden Elektronen erzeugt wird.

Der Asymmetrieparameter ist ein Maß für die Abweichung der Ladungsverteilung von der Rotationssymmetrie um die Maximalkomponente des Feldgradiententensors.

Für Kernquadrupolresonanzexperimente eignen sich alle Kerne mit einem Kernspin $I > 1/2$. Die beobachteten Resonanzfrequenzen der reinen Kernquadrupolresonanz (d. h. ohne Kern-ZEEMAN Aufspaltung durch ein äußeres statisches Magnetfeld) liegen im Frequenzbereich von etwa 1 MHz bis 1000 MHz. Der experimentell am leichtesten zugängliche Bereich beginnt bei den kurzen Radiowellen und reicht bis ins UKW - Gebiet.

Gerade die für chemische Fragestellungen besonders interessanten Kerne, nämlich Stickstoff und Jod, haben Resonanzfrequenzen, die in den Grenzbereichen der oben angeführten Frequenzskala zu finden sind.

Die vorliegende Arbeit beschäftigt sich vorwiegend mit Charge-Transfer Komplexen. Bei diesen Substanzen interessieren vor allem die bei der Anlagerung eines J_2 oder eines anderen Halogenmoleküls an ein Stickstoff enthaltendes Molekül hervorgerufenen Elektronenverschiebungen. Die Kernquadrupolresonanz scheint geeignet, Aufschlüsse über die elektronische Struktur dieser Komplexe zu liefern.

Es ist an dieser Stelle vielleicht nötig, den Begriff " Charge-Transfer " Komplex genauer zu definieren: Unter " Charge - Transfer " versteht MURRELL (Lit.: 34) eine Ladungswanderung bei optischer Anregung. Andererseits wird nach MULLIKEN als Charakteristikum für einen Charge-Transfer Komplex die Ladungsübertragung vom Donor zum Akzeptor angesehen, die in angeregten elektronischen Zuständen besonders stark ist. Daher können beide Auffassungen zu einer physikalisch nachprüfbaren Definition für Charge - Transfer Komplexe vereinigt werden: Charge - Transfer Moleküle sind Verbindungen aus Akzeptor- und Donormolekülen, deren optische Spektren eine besonders intensive Absorptionsbande aufweisen, die keinem der beiden Partner alleine zuzuweisen ist.

Ziel dieser Arbeit war es einerseits, hochempfindliche, weitgehend automatische Spektrometer zu entwickeln, die es erlauben, N- und J - Resonanzen festzustellen, andererseits die noch fehlenden Daten aus früher untersuchten Komplexen zu ergänzen, sowie andere Komplexe zum erstenmal zu untersuchen.

2. Theoretische Grundlagen.

Atomkerne, deren Spin $I > 1/2$ ist, haben eine von der Kugelsymmetrie abweichende Ladungsverteilung und somit ein messbares elektrisches Quadrupolmoment. (Ein elektrisches Kerndipolmoment muß aus Symmetriegründen verschwinden.) Wegen der Rotationsymmetrie der Kernladungsverteilung um die Spinachse läßt sich der Tensor "Quadrupolmoment" durch seine Maximalkomponente, das Kernquadrupolmoment eQ beschreiben.

Per definitionem gilt (klassisch) :

$$eQ = \int \rho_n r^2 (\cos^2 \theta - 1) d\tau$$

wobei ρ_n die Kernladungsdichte und θ der Winkel zwischen Spinachse und Richtung des Vektors ψ ist. Das quantenmechanische Analogon erhält man durch Übergang von Variablen zu Operatoren mit der Bedingung, daß der Kern so orientiert ist, daß der Eigenwert von $\hat{I}_z$ der maximal mögliche ist.

Entwickelt man die Wechselwirkungsenergie einer ausgedehnten Kernladung mit einer äußeren, von den Elektronen bewirkten Ladungsdichte nach Multipolbeiträgen, so wird diese Wechselwirkungsenergie, da das Kerndipolmoment verschwindet, ab dem Quadrupolterm orientierungsabhängig. Der zum Kernquadrupoltensor korrespondierende Term ist der Feldgradient V_{ij} .

$$V_{ij} = -(\nabla \vec{E})_{ij} = - \int \rho_e \frac{\partial}{\partial x_i} \frac{\partial}{\partial x_j} \left(\frac{1}{r} \right) d\tau$$

V_{ij} ist ein symmetrischer Tensor, den man auf Hauptachsen transformieren kann. Da außerdem auf Grund der Laplace - Gleichung die Spur des Tensors verschwinden muß, genügen zur vollständigen

Beschreibung die Maximalkomponente des Feldgradiententensors im Hauptachsensystem

$$eq = + V_{zz}$$

und der Asymmetrieparameter

$$\eta = \left| \frac{V_{xx} - V_{yy}}{V_{zz}} \right|$$

mit $|V_{zz}| \geq |V_{xx}| \geq |V_{yy}|$.

Berücksichtigt man die quantenmechanischen Eigenschaften, so kann der Kernspin und damit das Kernquadrupolmoment nur endlich viele diskrete Einstellmöglichkeiten in Bezug auf den Feldgradienten eq haben. Die Zahl dieser durch die Quantisierung erzeugten Energieniveaus hängt vom Kernspin ab; die induzierten Übergänge ergeben dann die einzelnen Resonanzfrequenzen.

Für Stickstoff (^{14}N , $I = 1$) erhält man:

$$\nu_1 = \frac{1}{2} \left(\frac{e^2 q Q}{h} \right) \eta$$

$$\nu_2 = \frac{3}{4} \left(\frac{e^2 q Q}{h} \right) \left(1 - \frac{\eta}{3} \right)$$

$$\nu_3 = \frac{5}{4} \left(\frac{e^2 q Q}{h} \right) \left(1 + \frac{\eta}{3} \right)$$

Wenn η sehr klein ist, beobachtet man meist nur eine Frequenz.

Für Jod (^{127}J , $I = 5/2$) erhält man zwei Übergangsfrequenzen:

$$\nu_1 = \frac{3}{20} \left(\frac{e^2 q Q}{h} \right) \left(1 + 0,09359 \eta^2 - 0,63403 \eta^4 \right)$$

$$\nu_2 = \frac{9}{10} \left(\frac{e^2 q Q}{h} \right) \left(1 - 0,10370 \eta^2 + 0,16215 \eta^4 \right)$$

Die Approximation gilt für $\eta < 0,3$, d.h. wenn man experimentell beide Übergänge findet, lassen sich sowohl die Quadrupolkoppelkonstante als auch η bestimmen.

- b) Der Zusammenhang zwischen den meßbaren Observablen und der chemischen Bindung (TOWNES - DAILEY Modell).

Kurz nach der Durchführung der ersten Kernquadrupolresonanzversuche im Jahre 1949, haben TOWNES und DAILEY ein Modell aufgestellt, um aus den experimentellen Daten - Quadrupolkoppelkonstante und Asymmetrieparameter - Aufschluß über die elektronische Ladungsverteilung in einem Molekül zu bekommen. Dazu mußten sie versuchen, die Parameter, die die chemische Bindung beschreiben, auf möglichst wenige zu reduzieren.

Die Prämissen des TOWNES - DAILEY Modells sind:

- a. Kugelsymmetrische Ladungsverteilungen liefern keinen Feldgradienten; in einem Atom besitzen s - Elektronen und alle aufgefüllten Schalen Kugelsymmetrie.
- b. Der Feldgradient eines p - Orbitals ist wesentlich größer als der, der von einem Elektron in einem anderen Orbital zwar gleicher Hauptquantenzahl, aber unterschiedlicher Nebenquantenzahl erzeugt wird. Das Verhältnis der Feldgradienten, die von einem p- bzw. d - Orbital mit der gleichen Hauptquantenzahl hervorgerufen werden, beträgt etwa 10 : 1.
- c. Sei $q_{zz} = q_0$ der von einem p_z Elektron in Richtung der z-Achse erzeugte Feldgradient, so folgt aus der Rotationssymmetrie des p - Orbitals um die z - Achse, daß die beiden Feldgradienten in den dazu senkrechten Richtungen gleich groß sind, d.h. $q_{xx} = q_{yy}$. Aus der Laplace Gleichung folgt:

$$q_{xx} = q_{yy} = - 1/2 q_0.$$

Berechnet man damit zum Beispiel den Feldgradienten des elementaren Chlors (Konfiguration $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^5$), so ergibt sich, daß man denselben durch ein p - Loch in der M - Schale beschreiben kann.

d. Aus experimentellen Daten erhält man nicht direkt den Feldgradienten, sondern die Koppelkonstante $e^2 q Q / h$. Für atomares ^{35}Cl beträgt $e^2 q Q / h = 109,7 \text{ MHz}$. Zu diesem Wert trägt der von einem p - Loch und dem STERNHEIMER - Effekt (Polarisation der Rumpfschalen) erzeugte Feldgradient bei. Als Näherung für den von einem $3p_z$ - Orbital an einem Chlorkern erzeugten Feldgradienten q_0 nimmt man:

$$q_0 = 109,7 \text{ MHz} \cdot h / e^2 Q$$

Dadurch hat man auch den STERNHEIMER - Effekt auf einfache Weise berücksichtigt.

Wenn man diese Argumente zur Berechnung des Feldgradienten in Molekülen verwenden will, so muß aus der Symmetrie des Moleküls die Lage der Hauptachsen des Feldgradiententensors hervorgehen. Ferner braucht man, wenn man von Polarisierungseffekten absieht, nur Bindungselektronen zu berücksichtigen, und zwar sollten diejenigen Valenzelektronen, die zu dem Kern gehören, an dessen Kernort der Feldgradient zu berechnen ist, den Hauptbeitrag liefern, vorausgesetzt, daß ihre Ladungsverteilung dort nicht kugelsymmetrisch ist.

Die Wellenfunktionen der Valenzelektronen werden im einfachen MO- oder VB- Bild dargestellt. Die in diesen Bildern wichtigen Parameter, sp - Hybridisierung und ionischer Charakter, müssen abgeschätzt werden. Für die Abhängigkeit des ionischen Charakters von der Elektronegativität gibt es verschiedene Vorschläge von TOWNES, DAILEY, GORDY und anderen.

Überlappbeiträge werden im einfachen TOWNES - DAILEY Modell vernachlässigt, können aber, wie COTTON und HARRIS und WRUBEL (Lit. 3, 36) gezeigt haben, in einer zwar einfachen, aber etwas willkürlichen Weise berücksichtigt werden, während man Beiträge von Elektronen, die an anderen Kernen lokalisiert sind, nur dann mit einbeziehen muß, wenn ionische Strukturen vorliegen. Damit gelingt es, die Berechnung des Feldgradienten in einem Molekül auf drei Zahlenwerte zu reduzieren, nämlich die Besetzungszahlen n_v ($v = x, y, z$) der p - Orbitale, die zur Elektronenhülle des betreffenden Kernes gehören, wobei über alle besetzten MO's zu summieren ist. Dabei nimmt man an, daß ein p_z - Orbital in einem Molekül denselben Feldgradienten wie in einem Atom liefert. Man kann daher für die Berechnung der Koppelkonstante im Molekül den Atomwert übernehmen.

$$q_{Zmol} = [n_z - (n_x + n_y) / 2] q_{at}$$

$$\eta = \frac{3 (n_x - n_y)}{2 n_z - n_x - n_y}$$

wobei bei Halogenen $q_{at} = -q_{zz}$ ist.

Wir haben also zwei meßbare Größen, Koppelkonstante und Asymmetrieparameter, aus denen die drei unbekannten Besetzungszahlen zu berechnen sind. Bei Molekülen mit rotationssymmetrischer Ladungsverteilung verschwindet η und daraus folgt, daß die zwei Besetzungszahlen n_x und n_y gleich groß sind. Damit läßt sich der gemessenen Koppelkonstanten eindeutig eine Besetzungszahl n_z zuordnen.

Für den anderen Fall ($\eta \neq 0$) läßt sich nur die Besetzungszahl n_z in Richtung der Hauptkomponente des Feldgradiententensors sowie die Differenz der beiden anderen ($n_x - n_y$) angeben, sofern man keine neuen Annahmen macht.

Experimenteller Teil .

a. Experimentelle Grundlagen der Kernquadrupolresonanzspektroskopie .

Bei allen Kernquadrupolresonanzmessungen befindet sich die zu untersuchende Substanz am Ort maximaler Hochfrequenzmagnetfeldstärke: Bei einem Oszillator mit diskrettem Schwingkreis im Inneren der Spule; bei einem Lecherleitungssystem oder bei einem Topfkreis am Strombauch.

Formal kann man die Eigenschaft einer Substanz, bei einer bestimmten Frequenz Energie zu absorbieren, beschreiben, wenn man annimmt, daß die Suszeptibilität dieser Substanz in einem engen Bereich um ν_0 die Form

$$\chi = \chi'(\nu - \nu_0) - i\chi''(\nu - \nu_0)$$

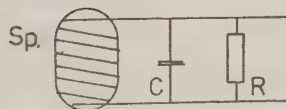
hat und sonst Null ist.

$$\nu_0 = 1 / 2\pi \sqrt{CL_0}$$

Eine Spule mit der Vakuuminduktivität L_0 hat nach Füllung mit der Substanz die Induktivität

$$L = (1 + 4\pi \xi \chi) L_0$$

wobei ξ der Füllfaktor ist, der den Anteil der magnetischen Energie, der im Probenvolumen gespeichert ist, angibt.



Probe
Abb. 1

Man erhält für den Scheinleitwert des nebenstehenden Kreises unter Verwendung von $Q_0 = R/\omega L_0$ in erster Näherung

$$Y = \frac{1}{R} (1 + 4\pi \xi \chi'' Q_0) + i \left(\omega C - \frac{1 + 4\pi \xi \chi'}{\omega L} \right)$$

Man sieht daraus, daß sich bei der

Absorption die Resonanzfrequenz des Kreises um

$$\Delta \nu = 2\pi \xi \chi' \nu_0, \quad \nu_0 = \frac{1}{2\pi \sqrt{CL_0}}$$

verschiebt und die Leitfähigkeit um

$$\Delta G = 4\pi \chi' / \omega L_0$$

ändert.

Vom experimentellen Standpunkt aus ist also die Messung einer Resonanzabsorption gleichbedeutend mit der Messung der Änderung des Resonanzleitwertes eines Abstimmkreises. In der Praxis ist jedoch diese Änderung des Leitwertes und damit der Schwingamplitude äußerst gering, sodaß es nicht möglich ist, den Kreis langsam durchzustimmen und dabei die Hochfrequenzamplitude zu messen. Langsame Schwankungen des Leitwertes durch mechanische Erschütterungen des Oszillators, durch Temperatureinflüsse, durch kleinste Spannungsdriften und schließlich das thermische Rauschen können den zu messenden Effekt um ein Vielfaches übertreffen.

Man ist daher aus meßtechnischen Gründen gezwungen, den Oszillator mit einer bestimmten Frequenz ν_m , die in der Regel zwischen 30 und 300 Hz liegt, zu modulieren; im Absorptionsfall wird so dem Oszillator ν_m - mal in der Sekunde Energie entzogen und dieser Energieentzug macht sich als Amplitudenmodulation bemerkbar. Nach Gleichrichtung und Siebung kann die Modulationsspannung ausgekoppelt werden und so in wenigen günstigen Fällen direkt am Schirm eines Kathodenstrahloszillographen sichtbar gemacht werden.

Bei den meisten Linien ist dies nicht möglich, da die Signale erheblich unter dem Eigenrauschen des Oszillators liegen. Man verwendet Selektivverstärker und phasensensitive Gleichrichtung, um das Niederfrequenzspektrum des Oszillators weiter einzuengen und damit das Signal mit einem Schreiber sichtbar zu machen.

Zur Modulation des Oszillators gibt es zwei Verfahren:

1. Die Frequenzmodulation.

Man verwendet entweder Modulatoren auf rein elektronischer

Basis, wie etwa Kapazitätsvariationsdioden oder Reaktanzröhren oder man greift zu mechanischen Hilfsmitteln wie rotierenden Metallsegmentscheiben und Schwingkondensatoren. Während die Kapazitätsvariationsdioden und die Reaktanzröhren den Vorteil der Trägheitslosigkeit bieten, bedämpfen die mechanischen Modulatoren den Schwingkreis im allgemeinen weit weniger. Wenn eine Absorptionslinie im Bereich des Frequenzhubes liegt, so hat der Oszillator ν_m - mal in der Sekunde die Resonanzfrequenz, jedesmal wird ihm Energie entzogen und er wird so amplitudenmoduliert. Ein großer Nachteil dieser Modulationsart in der Praxis ist die Tatsache, daß Einstreuungen von Rundfunksendern am Schreiber Signale fern, die Kernquadrupolresonanzübergängen täuschend ähnlich sind. Eine Unterscheidung ist durch das Anlegen eines Magnetfeldes an die Probe möglich: Quadrupolsignale werden abgeschwächt oder verschwinden ganz, während bei Rundfunksendern natürlich kein Einfluß festzustellen ist.

2. Die Zeeman - Modulation:

Man legt an die Probe ein "Ein - Aus " Magnetfeld. Durch den Intensitätsunterschied der "Feld - Aus"-und der "Feld - Ein "-Linie wird der Oszillator im Resonanzfalle amplitudenmoduliert.

Typen von Oszillatoren:

Der Hauptteil jedes Kernquadrupolspektrographen ist der Oszillator. Die erreichbare Empfindlichkeit hängt von ihm ab. Man verwendet zwei verschiedene Grundschaltungen:

1. Kontinuierlich schwingende Oszillatoren.

Die bekanntesten Schaltungen dieser Art wurden von POUND und WATKINS (Marginal Oscillator , Lit.: 4,5) und von ROBINSON (Limited Oscillator, Lit.: 6) angegeben. Mit beiden Oszillatortypen erhält man eine naturgetreue Wiedergabe des Absorptionssignales, man benutzt diese Meßgeräte also besonders

zur Bestimmung von Linienform und Linienbreite. Die Messung der Resonanzfrequenz ist gegenüber den Pendlern bedeutend vereinfacht, da im Gegensatz zu diesen nur eine Frequenz zu berücksichtigen ist.

Da kontinuierlich schwingende Oszillatoren nur kleine Signal- und Rauschspannungen liefern, ist eine sehr hohe Nachverstärkung erforderlich. Dabei treten in der Praxis Schwierigkeiten durch Einstreuungen aller Art auf. Das Hauptanwendungsgebiet dieser Oszillatoren ist der Frequenzbereich von etwa 1 bis 10 Mhz, bei dem die Anwendung des im allgemeinen empfindlicheren Pendlers noch nicht problemlos ist.

Im Gegensatz zum Oszillator nach Pound und Watkins, die bei etwa 100 Millivolt Hochfrequenzamplitude die geringste Rauschzahl messen konnten, ist der Oszillator nach Robinson auch noch bei bedeutend höheren Pegeln optimal empfindlich. Eine große Hochfrequenzamplitude ist jedoch erwünscht, da die Signalgröße dieser proportional ist, solange man eine Übersättigung der Substanz vermeidet. In der Praxis zeigt sich, daß der Aufbau und Betrieb dieser Schwachschwinger wesentlich kritischer als der eines Pendelrückkoppelungsozillators ist.

2. Pendelrückkoppelungsozillatoren:

In der Rundfunktechnik kennt man die Pendelrückkoppelung schon seit langer Zeit. Diese Schaltungsart ist durch ein periodisches Abklingen und Neueinsetzen der Hochfrequenzschwingungen, das sogenannte Pendeln, gekennzeichnet.

Man unterscheidet zwischen Selbstpendlern, bei denen das Abreißen der Hochfrequenzschwingungen durch eine geeignet

ausgewählte Widerstands - Kondensator Gitterkombination erreicht wird, und den fremdgedpendelten Oszillatoren, die durch

eine externe Sperrspannung gesteuert werden. Die Pendelfrequenz beträgt im allgemeinen $1/100$ bis $1/1000$ der Arbeitsfrequenz des Oszillators. Die Arbeitsweise eines fremdgesteuerten Pendelrückkoppelungsoszillators läßt sich an Hand von Abb. 2 verfolgen.

Abb. 2 A Pendelfrequenzimpuls

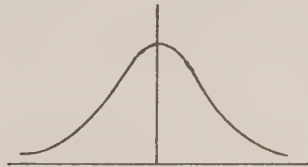
a. Inkohärent

b. Kohärent

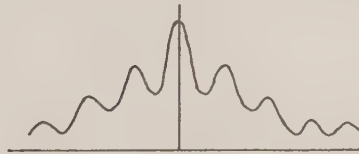
c. Kohärent mit starkem Signal



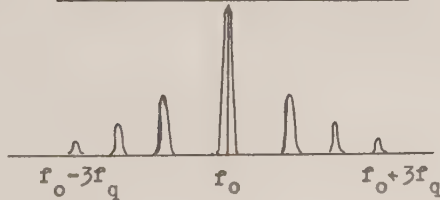
Abb. 2 B a. Inkohärent



b. Teilweise kohärent



c. Stark kohärent



Die Abbildung gilt für die sog. logarithmische Betriebsweise eines Pendlers, bei der sich jeder Hochfrequenzimpuls bis zum Einsetzen der Begrenzung aufbauen kann. Bei der linearen Betriebsweise hingegen wird der Oszillator schon gesperrt, bevor die Hochfrequenzspannung ihren größtmöglichen Wert erreicht. In Abb. 2A ist der erste Hochfrequenzimpuls völlig abgeklungen, wenn der zweite Hochfrequenzimpuls beginnt. (Inkohärenter Betrieb!) In Abb. 2B jedoch ist jeder Impuls phasenkohärent mit dem vorhergegangenen. (Kohärenter Betrieb!)

Das jeweils ausgestrahlte Hochfrequenzspektrum zeigt Bild 2B. Wenn die Frequenz des Pendlers mit der Resonanzfrequenz eines Quadrupolüberganges übereinstimmt, setzen die Hochfrequenzschwingungen zu einem früheren Zeitpunkt während jeder Pendelfrequenzperiode ein: Die Fläche der Einhüllenden der Hochfrequenzimpulse vergrößert sich. (Abb. 2AC) Dies ruft eine Änderung des Anodenstroms der Oszillatorröhre hervor, die am Anodenwiderstand eine beobachtbare Spannungsänderung erzeugt. Wie WHITE-HEAD (Lit.: 7) zeigte, gilt für die Ausgangsspannung V_0 des Pendlers bei Anwesenheit eines Signals:

$$V_0 = K \cdot \Delta R / t_q$$

wobei t_q die Dauer des Sperrimpulses, ΔR der Flächenzuwachs und K eine Konstante ist, die als Verstärkungsfaktor bezeichnet wird. Für den Flächenzuwachs ΔR kann man nun schreiben:

$$\Delta R = a \cdot V_e \ln \left(1 + V^2 / \bar{V}_n^2 \right)^{1/2}$$

$\bar{V}_n^2$ ist der Effektivwert der Rauschspannung, V die Signalspannung und V_0 der Maximalwert der HF-Spannung, jeweils gemessen an der Schwingspule. Die Zeitkonstante für den Aufbau

der Hochfrequenzimpulse ist mit a bezeichnet. Durch Einsetzen erhält man:

$$V_0 = \frac{k_a V_e k_m (1 + V^2/V_n^2)^{1/2}}{t_q}$$

Das Ergebnis zeigt, daß für eine große Ausgangsspannung V_0 und damit ein gutes Signal - Rauschverhältnis eine möglichst hohe Hochfrequenzspannung und eine hohe Pendelfrequenz günstig sind: Dies wird auch durch die praktische Erfahrung bestätigt. Ein Pendelfrequenzoszillator ist selbstgleichrichtend, er ist zugleich Sender und Empfänger. Die beste Empfindlichkeit für Quadrupolsignale erhält man bei einer Betriebsart, die zwischen der kohärenten und der inkohärenten liegt. Diese Einstellung auf maximale Empfindlichkeit ist jedoch von der Arbeitsfrequenz des Oszillators abhängig. Beim Absuchen eines größeren Frequenzbereiches ist ein ständiges Nachstellen der Pendelfrequenz nötig. In neuerer Zeit wurden jedoch Anordnungen gefunden, (Lit.: 8-10) durch die diese zeitraubende Arbeit automatisch ausgeführt wird: Die vom Oszillator abgegebene Rauschgangsspannung wird verstärkt, gleichgerichtet und als Regelsignal verwendet.

Das Auftreten von Seitenbändern bewirkt eine mehrfache Wiedergabe jeder Absorptionslinie; die Abstände der Linien vom Hauptband sind ganze Vielfache der Pendelfrequenz. Die exakte Frequenzmessung wird hierdurch ohne besondere Hilfsgeräte (Spektrumsanalysator) sehr erschwert (Lit.: 11). In unserem Labor werden zur Frequenzmessung die ROHDE und SCHWARZ Geräte WEN, WAM, WAL, SMLR und SLSV verwendet, die eine Meßgenauigkeit von 0,5 % besitzen.

b. Die Spektrometer und ihre Zusatzelektronik.

Allgemeines:

Die Kernquadrupolresonanzfrequenzen liegen im Bereich von ein paar hundert Kilohertz bis über 1000 Megahertz, abhängig von der Art des zu untersuchenden Kernes und von dem Molekül, in dem er sich befindet. Die im Rahmen dieser Arbeit untersuchten Charge-Transfer Komplexe haben Kerne - nämlich Stickstoff und Jod -, deren Übergangsfrequenzen sich jeweils an der unteren bzw. oberen Grenze des angegebenen Frequenzbereiches befinden können.

Aus technischen Gründen ist es nicht möglich, mit einem einzigen Oszillatorbaustein den gesamten Frequenzbereich von 13 Oktaven zu überstreichen. Es war daher für die einzelnen Bereiche jeweils ein eigener Oszillator nötig.

Das Blockschaltbild eines kompletten Kernquadrupolspektrometers ist im Prinzip für alle Oszillatoreinheiten gleich:

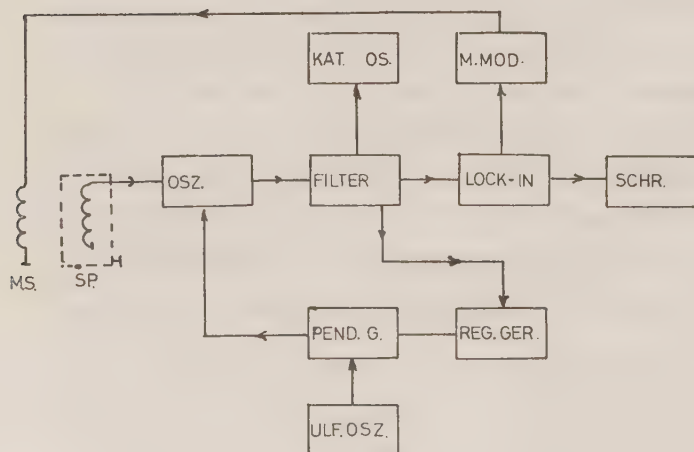


ABB. 3

In Bild 3 ist als Beispiel ein fremdgependelter Oszillator mit der Möglichkeit zur elektronischen Seitenbandunterdrückung und mit automatischer Empfindlichkeitsregelung angegeben. Die Ausgangsspannung des Oszillatorbausteines gelangt über ein Filter, in dem Hochfrequenz -und Pendelfrequenzreste beseitigt werden, in den phasensensitiven Verstärker (Lock - in -Amplifier) und in das Regelgerät. Die Ausgangsspannung des Lock - in Verstärkers wird dem Schreiber zugeführt, die des Regelgerätes dem Pendelfrequenzgenerator. Die Frequenz dieses Gerätes wird einerseits durch die Regelspannung, andererseits durch die Ausgangsspannung des ULF - Oszillators (Ultra Low Frequency Oscillator) beeinflusst. Der im Lock - in Verstärker eingebaute Niederfrequenzoszillator sorgt für die nötige phasenkohärente Betriebsweise des Rechteckgenerators, der die beiden Zeeman Modulationspulen versorgt.

I. Die Schwachschwinger.

Diese Gruppe von Oszillatoren wird in erster Linie im untersten Frequenzbereich vor allem zur Untersuchung von leicht zu sättigenden Stickstoffverbindungen eingesetzt. Der Aufbau dieser Oszillatoren bereitet erheblich mehr Schwierigkeiten als der eines Pendlers: Kritische Anordnung der Einzelteile, Empfindlichkeit gegenüber Einstreuungen und Mikrophonie, hohe Anforderungen an die Stabilität der Netzgeräte und der Modulationssysteme.

Um verschiedene Hochfrequenzpegel zu erhalten, was mit einem Gerät nicht möglich ist, entstanden eine Reihe von Schwachschwängern. Man kann diese Oszillatoren in zwei Gruppen einteilen:

1. Limited Oscillators ,
2. Marginal Oscillators .

Die Oszillatoren der Gruppe 1 gehen auf Arbeiten von Robinson (Lit.: 6) zurück. Es wurden zwei Typen für verschiedene Hochfrequenzpegel von uns gebaut und erprobt.

Oszillator 1 :

Der als erstes beschriebene Oszillator ist für sehr kleine Schwingspannungen an der Probenspule geeignet: Er arbeitet mit einer Hochfrequenzspannung, die von etwa 0.5 mV bis 10 mV einstellbar ist, und eignet sich damit besonders zur Untersuchung von leicht zu sättigenden Verbindungen vor allem bei tiefen Temperaturen. Das Blockschaltbild dieses Gerätes ist in Abb. 4 wiedergegeben.

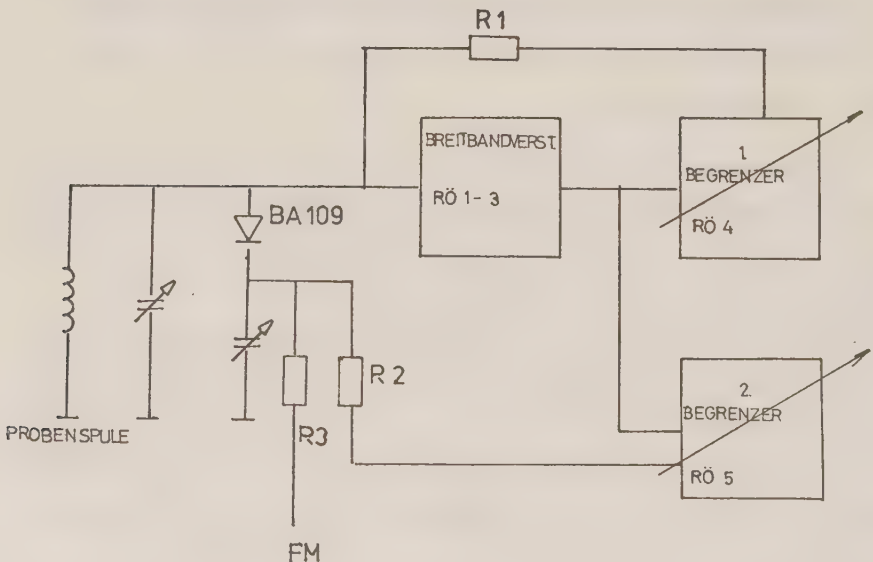


Abb. 4

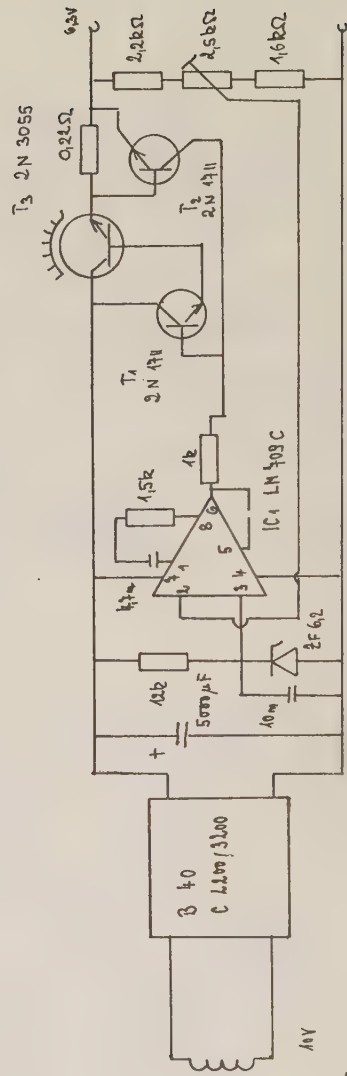
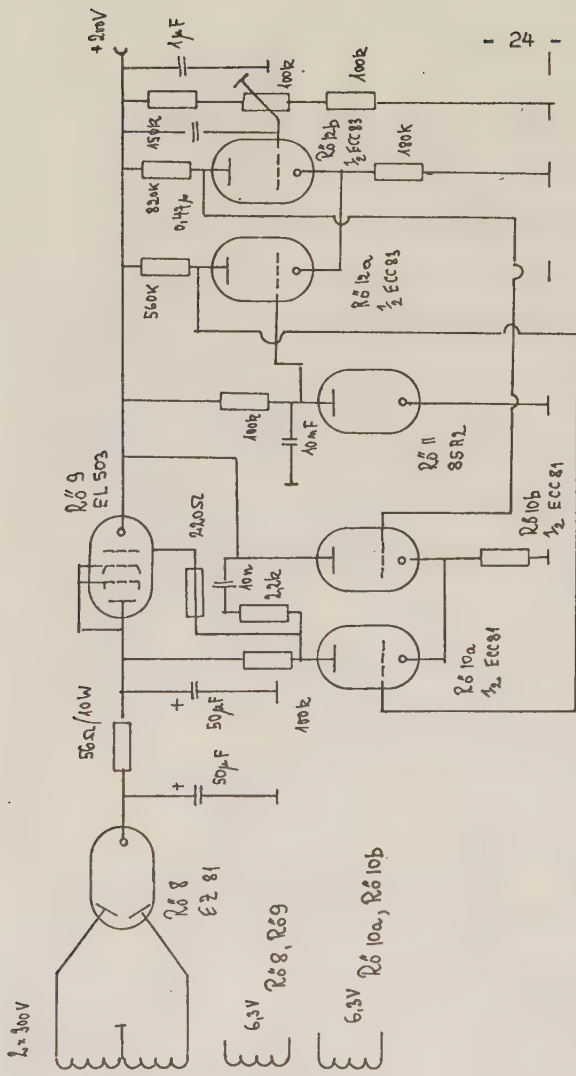
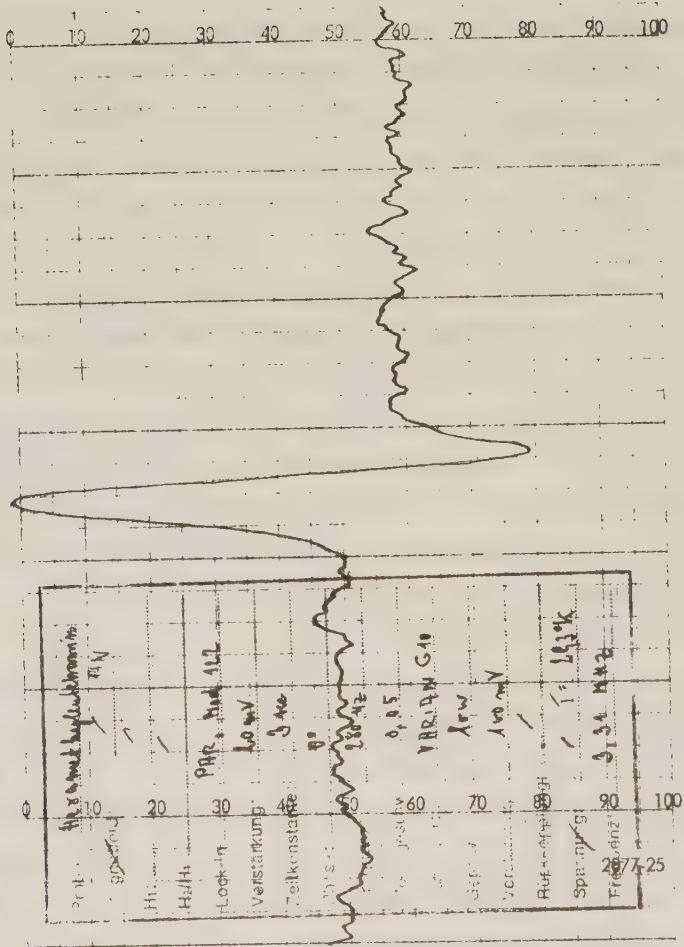


Abb. 6
Schaltplan Oszillator 1,
Stromversorgung

Dieser Oszillator wird mit Frequenzmodulation betrieben, die bei Stickstoffverbindungen Vorteile gegenüber der Zeeman Magnetmodulation hat. (Lit.: 12) Jedoch tritt als Nebenerscheinung bei der Frequenzmodulation stets eine unerwünschte Amplitudenmodulation ein, die stark genug sein kann, um den phasensensitiven Gleichrichter zu übersteuern. Abhilfe bietet die Zuführung einer gleich großen, jedoch in der Phase um exakt 180° verschobenen Spannung in den Schwingkreis. Von den verschiedenen bekannt gewordenen Methoden (Lit.: 13, 14) wurde die von COLLIGIANI angegebene (Lit.: 14) verwendet. Wie aus dem Blockschaltbild ersichtlich ist, werden hier zwei Begrenzer verwendet: Mit Begrenzer 1 wird die Hochfrequenzamplitude eingestellt, während mit Begrenzer 2 die unerwünschte Amplitudenmodulation kompensiert wird. Die Spannung zur Frequenzmodulation wird über R_3 zugeführt.

Das ausführliche Schaltbild (Abb. 56) zeigt den Breitbandverstärker mit den drei steilen Pentoden vom Typ E 180 F. Um einen gleichmäßigen Frequenzgang bis etwa 20 MHz zu erzielen, wurden relativ kleine Anodenarbeitswiderstände mit in Serie geschalteten Kompensationsdrosseln verwendet. Als Begrenzer sind zwei VHF - Pentoden 6 AK 5 eingesetzt, die eine Eingangskapazität von nur 4 Pikofarad besitzen. Die Hochfrequenzspannung wird an den Gitter - Kathodenstrecken der beiden Begrenzer gleichgerichtet. Nachdem die Signalspannung ein Tiefpaßfilter durchsetzt hat, gelangt sie auf einen auf dem gleichen Chassis aufgebauten Niederfrequenzverstärker mit der rauscharmen Pentode EF 86. Ein Teil der Hochfrequenzspannung wird der als Kathodenfolger geschalteten Röhre R8 7 zugeführt, um schließlich zur rückwirkungsfreien Frequenzmessung verwendet werden zu können.



Testmessung Oszillator 1 : Hexamethylentetramin, ca. 10 g

Abb. 7

Da diese Schaltung hohe Anforderungen an die Stabilität und Brummfreiheit der Stromversorgungsgeräte stellt, wurden eigene Netzgeräte entwickelt und zusammen mit dem Oszillator in einen 19 - Zoll Normeinschub eingebaut.

Oszillator 2 :

Um auch höhere Hochfrequenzpegel zu erreichen, wurde noch ein zweiter "Robinson" Oszillator (Lit.: 15) aufgebaut, der nur eine Verstärkerstufe besitzt. Mit diesem Gerät sind mehrere Volt Hochfrequenzspannung an der Probenspule möglich. Verwendet wurde im Breitbandverstärker eine extrem steile Hochfrequenzpentode vom Typ E 810 F. Um eine möglichst große Hochfrequenzspannung an der Probenspule zu ermöglichen und um gleichzeitig den Schwingkreis optimal an die Röhre anzupassen, wird eine Impedanztransformation durch den kapazitiven Spannungsteiler aus C_1 und C_2 vorgenommen. Die Schaltung ist für Frequenzen bis etwa 60 MHz brauchbar, liefert aber auch bei der Testung mit Stickstoffverbindungen sehr gute Signal - Rauschverhältnisse.

Oszillator 3 :

Seit einigen Jahren haben verschiedene Autoren (Lit.: 16-19) mit Erfolg versucht, an Stelle von Röhren Feldeffekttransistoren für Kernquadrupolspektrometer zu verwenden. In der Praxis haben diese Halbleiter einige wichtige Vorteile aufzuweisen: Extrem niedrige Rauschzahlen (typisch 0,5 db), völlige Freiheit von Mikrophonieerscheinungen, Stromversorgung aus Batterien und somit absolute Brummfreiheit. Es wurde eines dieser Spektrometer gebaut (Lit.: 17), das im Frequenzbereich von 3 bis 36 MHz arbeitet und damit einige Messungen an Stickstoff- und Chlorverbindungen durchgeführt. Die Schaltung dieses Oszillators zeigt Bild 10

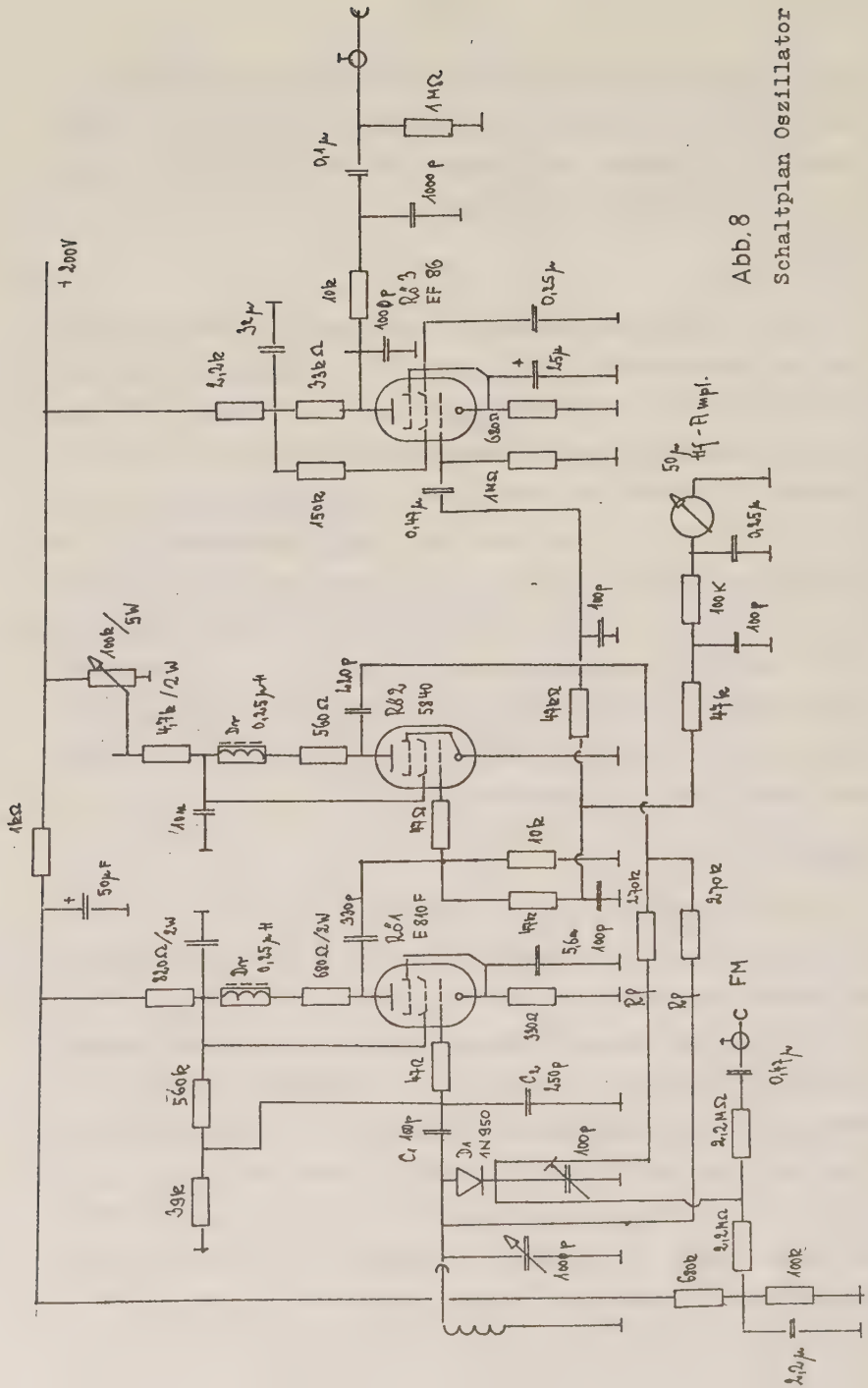


Abb. 8

Schaltplan Oszillator 2

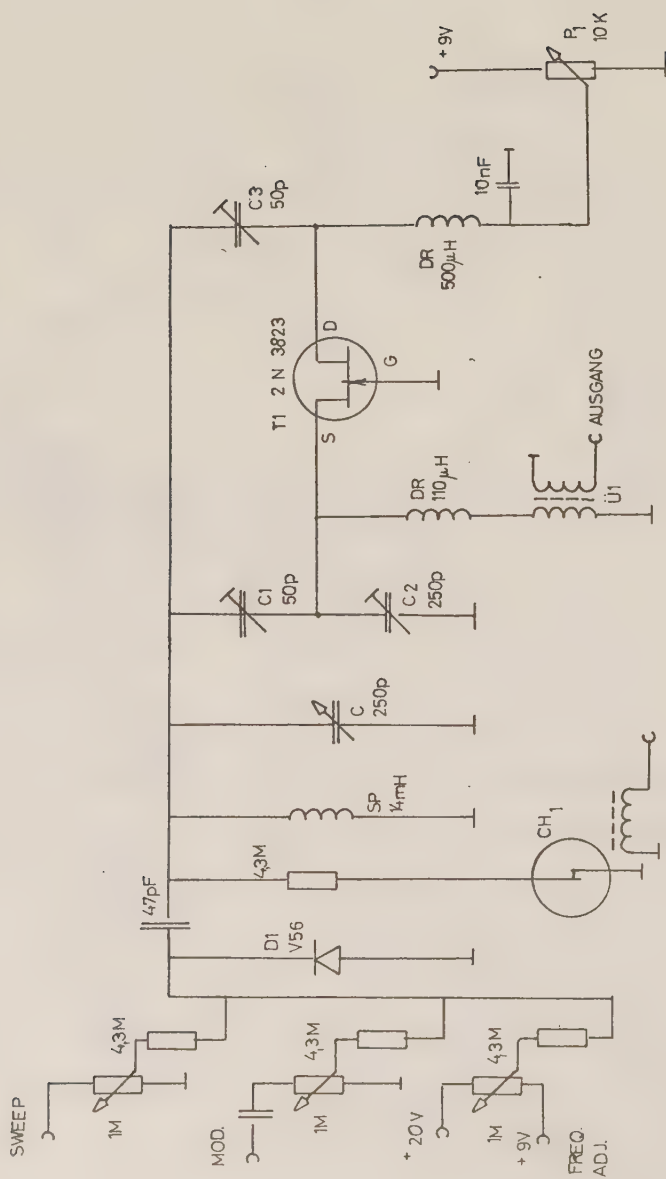
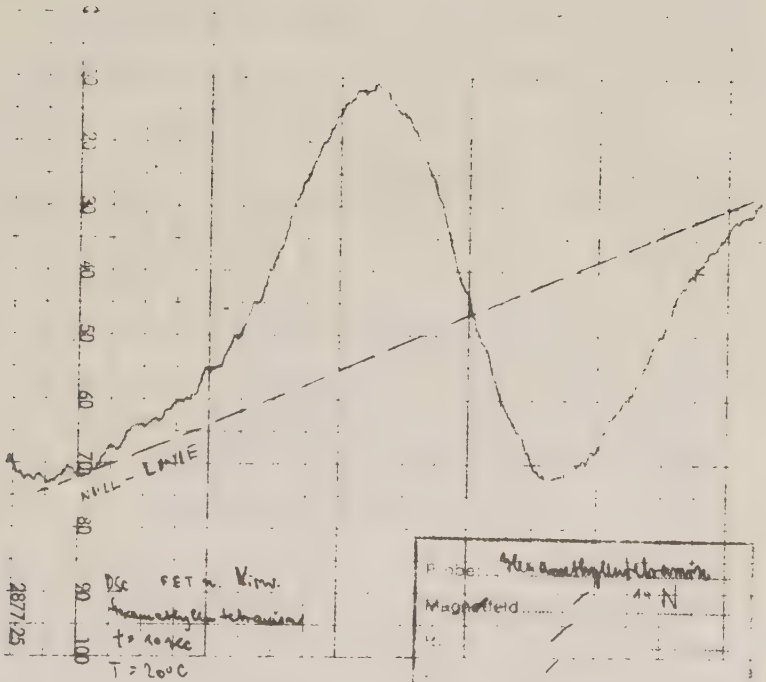
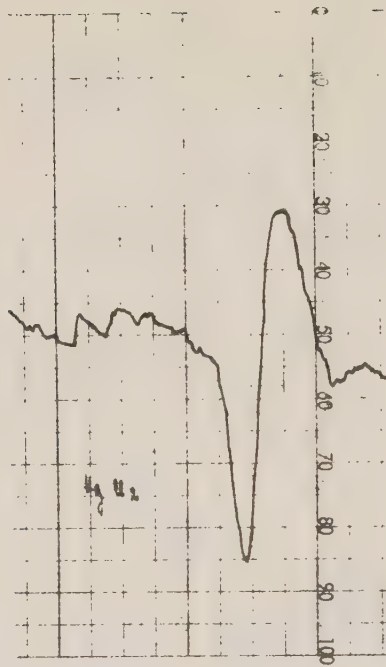


Abb.10



Probel: Hexamethyltetramin
 Magnetfeld: 44 N
 PAR. 122
 5 mV
 10 Hz
 20°
 2.85 Hz
 0.01
 VARIAN G10
 low
 100 mV
 T = 293°K
 3.31 Hz/Hz

Abb.11
 Testmessung Oszillator 3
 Hexamethyltetramin, ca. 10 g



Testmessung Oszillator 3

Quecksilberchlorid, ca. 3 g

Probe:	Quecksilberchlorid
Weg:	35 cm
Zeit:	PAR 3 MD 112
Zeitpunkt:	5 mV
Platz:	1 MC
Frequenz:	0
Meßgeschwindigkeit:	100
Seitengröße:	VARIRING 10
Abbildung:	100
Vergrößerung:	100 mm
Temperatur:	T = 18.3 K
Druck:	0.05 mm/sec

Abb. 12

Der N - Channel Depletion FET vom Typ 2 N 3823 ,der besonders rauscharm ist,wird in common gate Schaltung betrieben.Die Anpassung des Schwingkreises an die dadurch entstehende niedrige Eingangsimpedanz geschieht durch den kapazitiven Spannungsteiler aus C_1 und C_2 ,während die Rückkoppelung mit C_3 eingestellt wird.Das Potentiometer P_1 dient zur Justierung auf optimale Empfindlichkeit.Um den Abgleich von C_1,C_2,C_3 und P_1 zu erleichtern,die alle einen mehr oder weniger starken Einfluß auf die Empfindlichkeit des Gerätes haben,wurde ein Chopper CH eingesetzt,der den Schwingkreis durch den Parallelwiderstand R_2 von 4,3 M periodisch bedämpft.Die Frequenzmodulation des Oszillators wird durch eine Kapazitätsvariationsdiode vom Typ V 56 (Hersteller:Pacific Semiconductors),die eine besonders hohe Güte besitzt,erreicht.Die Vorspannung dieser in Sperrichtung betriebenen Diode wird durch R_5 zugeführt,während über R_3 das Spektrometer über einen kleinen Bereich elektronisch abgestimmt werden kann.Diese Art der Abstimmung hat gerade bei einem "Marginal Oscillator " - die beschriebene Schaltung gehört zu dieser Gruppe von Oszillatoren - beachtliche Vorteile gegenüber der sonst üblichen mechanischen Abstimmung,da jede Erschütterung des Drehkondensators durch einen Antriebsmotor vermieden wird. Leider ist diese elektronische Frequenzabstimmung nur über ziemlich schmale Frequenzbereiche möglich.Die Sweepspannung wird in einem noch später zu beschreibenden eigenen Sweepgenerator erzeugt.Das Signal wird über einen Übertrager Ü mit einem Übersetzungsverhältnis von 1 : 10 gewonnen.Dieser Übertrager erfüllt zwei Aufgaben,nämlich die eines Tiefpasses und die eines Anpassungsgliedes an den hohen Eingangswiderstand des nachfolgenden Verstärkers.

Praktische Erfahrungen zeigten, daß das Gerät in einem jeweils begrenzten Frequenzbereich sehr gut brauchbar ist und gute Signal - Rauschverhältnisse liefert. Zur Suche nach unbekannten Linien über einen weiteren Bereich ist es wegen der fehlenden Verstärkungsregelung nur bedingt einsetzbar.

Die Pendler :

Wegen ihrer hohen Empfindlichkeit und ihrer zuverlässigen Arbeitsweise wurden für die meisten Untersuchungen Oszillatoren nach dem Pendelrückkoppelungsprinzip benutzt. Um den gesamten Bereich von etwa 1,5 MHz bis 1000 MHz zu überstreichen, wurden insgesamt 6 Pendler entwickelt und aufgebaut. Alle diese einzelnen Oszillatoren können mit Empfindlichkeitskontrolle (Noise Control) benutzt werden. Das Absuchen eines größeren Frequenzbereiches wird dadurch ganz erheblich erleichtert.

Oszillator 4 :

Dieser Oszillator bedeckt den Frequenzbereich von 1,5 MHz bis 10 MHz. Bei Pendlern, die in diesem niedrigen Bereich noch arbeiten ist eine Anzahl von Besonderheiten zu beachten: Würde man die Pendelfrequenz wie gewohnt etwa zu einem Tausendstel der Arbeitsfrequenz wählen, so würden die Linienbreite und die Pendelfrequenz in die gleiche Größenordnung kommen. Eine zumindest teilweise Auslöschung des Signals wäre die Folge. Außerdem durchdringt die sehr niedrige Pendelfrequenz die normalerweise benutzten Tiefpaßfilter und dringt in den Regelmechanismus ein, der sich dann auf die Amplitude der Pendelfrequenz anstatt auf die des Rauschens einstellt. Eine Abhilfe von diesen Problemen bietet eine starke Erhöhung der Pendelfrequenz, wie sie zuerst von NARATH (Lit.: 20) vorgeschlagen wurde. Die von ihm entwickelte Schaltung zeigt Bild 13

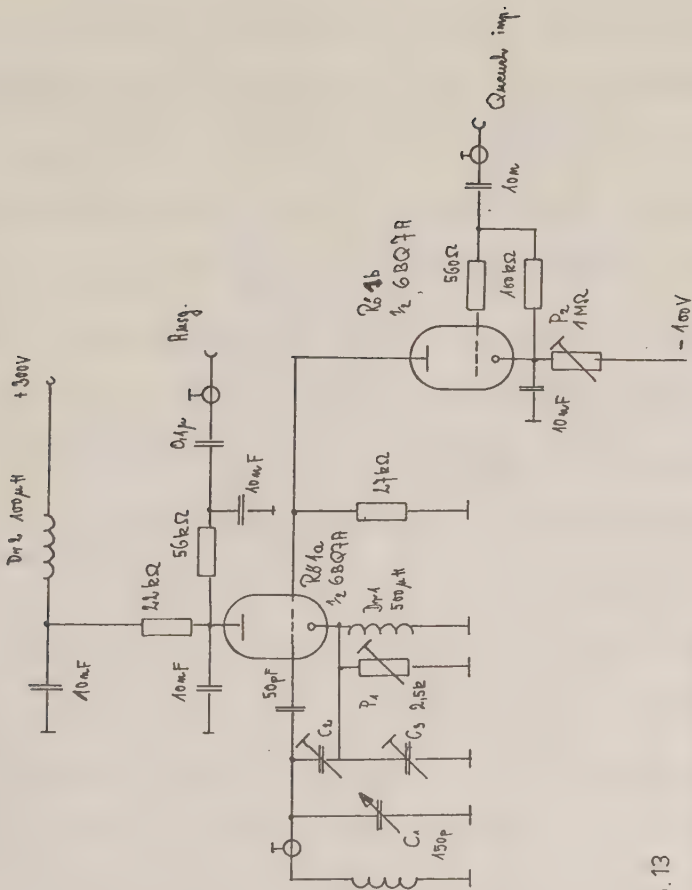


Abb. 13

Oszillator nach NARATH

Der Oszillator arbeitet fremdgependelt: Die Pendelfrequenzspannung wird über die rechte Hälfte der Doppeltriode vom Typ 6 BQ 7 A zugeführt. Die positiven Halbperioden der sinusförmigen Pendelspannung steuern diese Triode durch und bewirken ein Abreißen der Hochfrequenzschwingungen, die im linken Röhrensystem erzeugt werden. Der 27 K Widerstand ist gleichzeitig der Gitterableitwiderstand des linken und der Anodenarbeitswiderstand des rechten Triodensystems. Die wichtigste Rolle in diesem Oszillator kommt dem Widerstand R_0 zu. Er unterstützt das rasche Abklingen der Hochfrequenzschwingungen nach dem Eintreffen des negativen Sperrimpulses in hohem Maße, sein Einfluß während der „Anzeit“ des Oszillators ist jedoch recht gering, da die Kathodenimpedanz ohnehin schon niedrig ist. Die oben angegebene Schaltung wurde von YIM (Lit.: 21) abgeändert und zur Messung von stickstoffhaltigen Substanzen verwendet. Von dieser Schaltung ausgehend wurde ein Oszillator entwickelt und gebaut, der in dem oben angegebenen Frequenzbereich von 1,5 bis 10 MHz arbeitet und außerdem mit Empfindlichkeitsregelung betrieben werden kann. Wie man aus dem Stromlaufplan in Bild 14 entnehmen kann, arbeitet der Oszillator selbstpendelnd. Die Höhe der Pendelfrequenz wird hauptsächlich durch drei Faktoren bestimmt: dem Gitterkondensator von 250 pF, dem Gitterwiderstand von maximal 1,5 M und schließlich noch vom Betrag der Regelspannung, die über ein Siebglied von 56 K und $0,47 \mu F$ zugeführt wird. Diese Spannung liegt zwischen 0 und plus 200 Volt; je höher sie ist, desto höher ist auch die Pendelfrequenz. Der Dämpfungswiderstand parallel zur Kathodendrossel hat die gleiche Aufgabe wie in der schon besprochenen Schaltung. Der Sender wird mit einer Kapazitätsvariationsdiode vom Typ 1 N 950 (Hersteller: Hughes) frequenzmoduliert, die ihre Vorspannung durch einen Teiler von der positiven Betriebsspannung erhält.

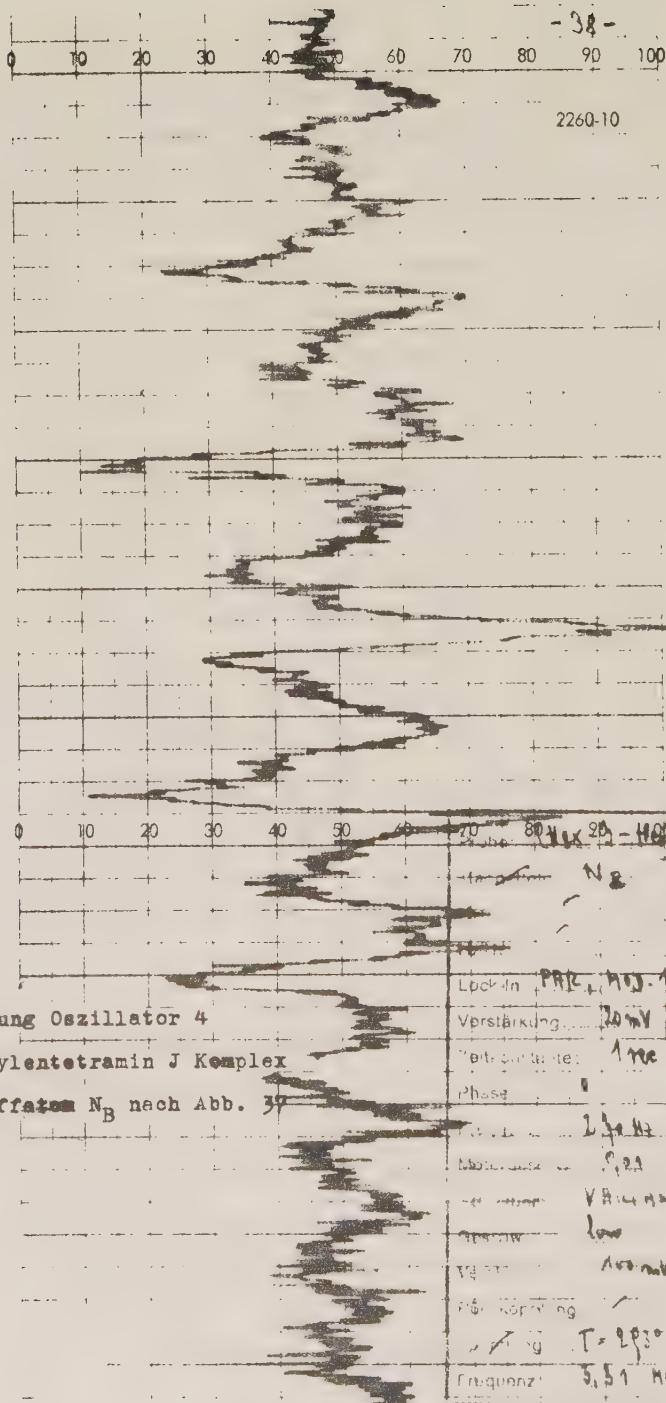
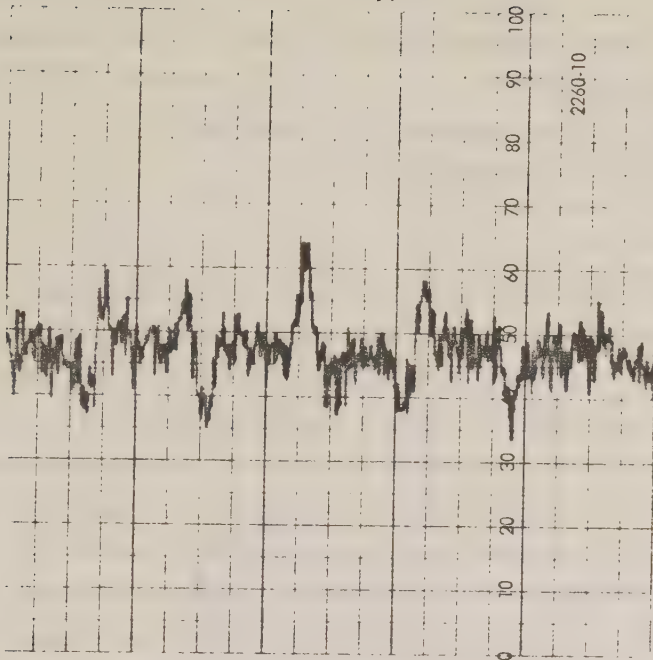


Abb. 15

Testmessung Oszillator 4

Hexamethylenetetramin J Komplex

Stickstoffatom N_B nach Abb. 39



Testmessung Oszillator 4

Hexamethylentetramin J Komplex

Stickstoff H_A nach Abb. 37.

Abb. 16

Probe:	(Hex 2 J) 93 N B ₁
Magnetfeld:	
H ₁ :	
H ₁ /H ₂ :	
Lock-In:	PAR, MODELL 122
Verstärker:	20 mV
Zeitkonstante:	1 sec
	0
	L7 + 2
	1,01
	VARIAN 510
	low
	100 mV
	T = 295°K
	3.49 mc/sec

Wichtig für das Arbeiten mit der Empfindlichkeitskontrolle ist ein ausreichend dimensioniertes Tiefpaßfilter, um die schon recht niedrige Pendelfrequenz - sie lag etwa zwischen 8 und 14 KHz - genügend zu unterdrücken, um ein einwandfreies Arbeiten des Regelmechanismus' zu gewährleisten.

Oszillator 5:

Dieser Oszillator wurde gebaut, um den sehr wichtigen Kurz- und teilweise auch Ultrakurzwellenbereich mit den darin enthaltenen Chlorübergängen zu erfassen. Seine Schaltung geht zurück auf Arbeiten von PETERSON und BRIDENBAUGH (Lit.: 8) Sie ist in Bild 17 gezeigt. Der Oszillator ist, wie der schon vorhergehend besprochene, eine selbstpendelnde Colpittsschaltung. Wegen des weiten Frequenzbereiches, in dem er arbeitet, ist hier der Gitterkondensator C_1 als Trimmer ausgeführt. Mit dem zweiten Trimmer im kapazitiven Spannungsteiler stellt man auf optimale Hochfrequenzamplitude ein.

Dieses Spektrometer wird wegen der störenden Einstreuungen von Kurzwellensendern momentan nur mit Zeeman Magnetmodulation betrieben. Die Hochfrequenzprobenspulen befinden sich in einem völlig abgeschirmten, wasserdichten Messingzylinder, der über eine konzentrische Koaxialleitung an das Oszillatorgehäuse angeschlossen werden kann. Durch Eintauchen dieses Abschirmzylinders in flüssigen Stickstoff oder andere Kühlflüssigkeiten ist auch ein Arbeiten bei unterschiedlichen Temperaturen möglich.

Oszillator 6:

Dieser Baustein überstreicht den gesamten Ultrakurzwellenbereich bis zu den Dezimeterwellen. Seine Schaltung zeigt Bild

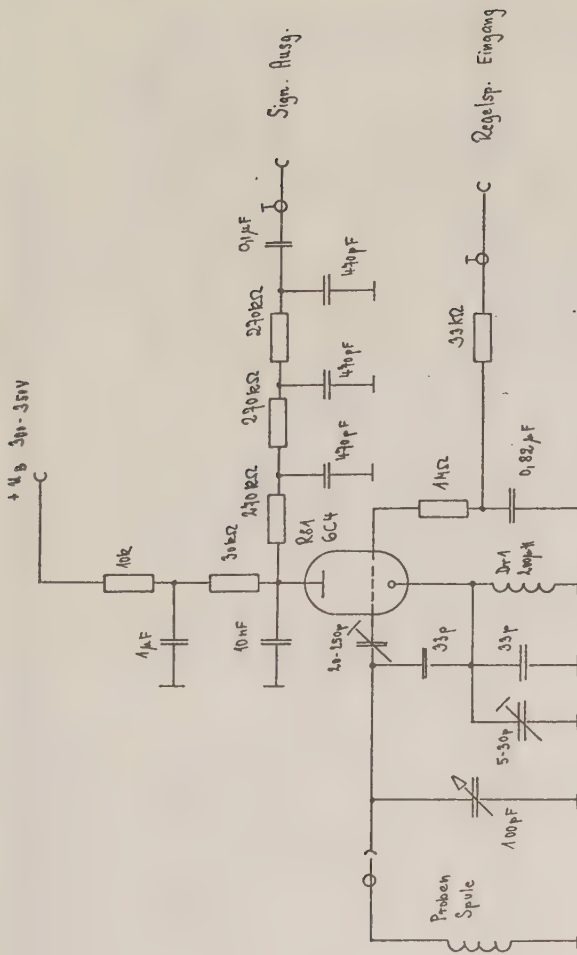
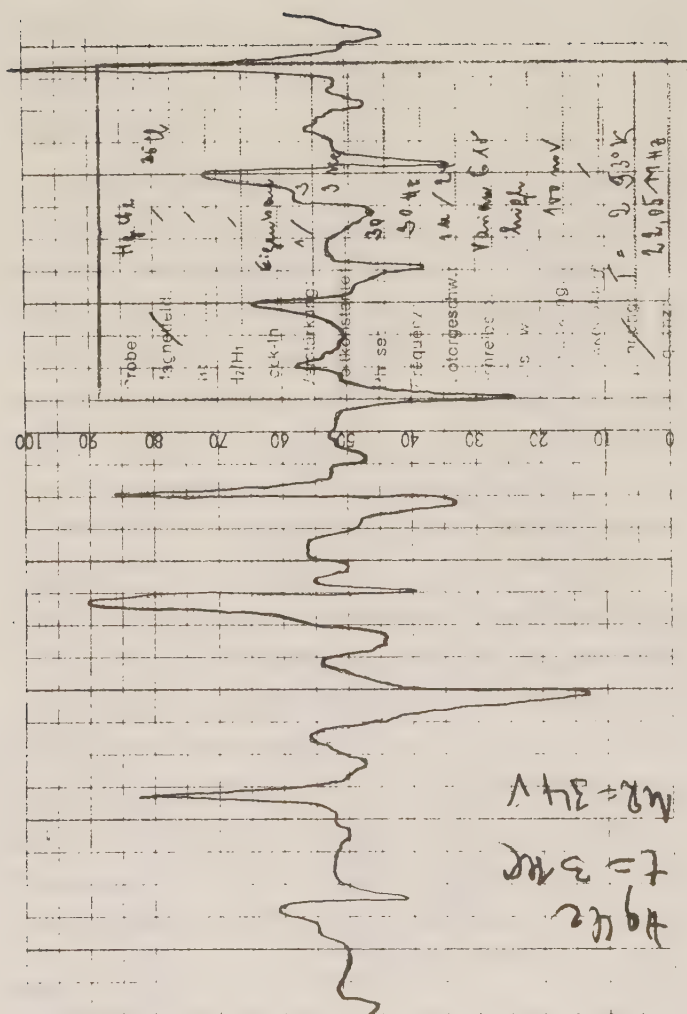


Abb. 17

Schaltplan Oszillator 5



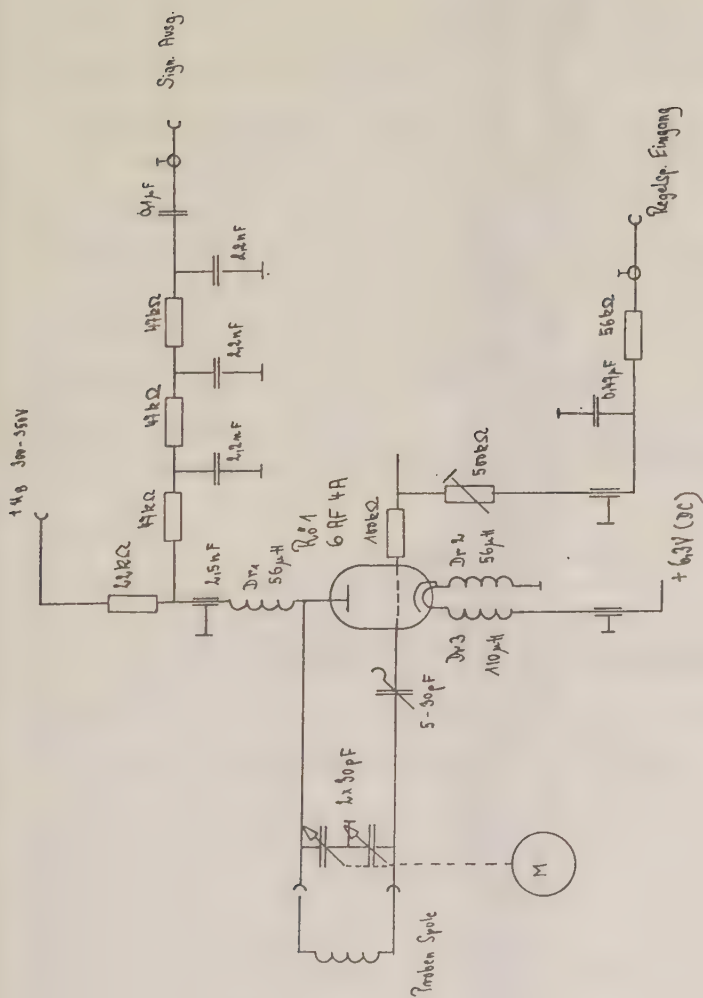


Abb. 19

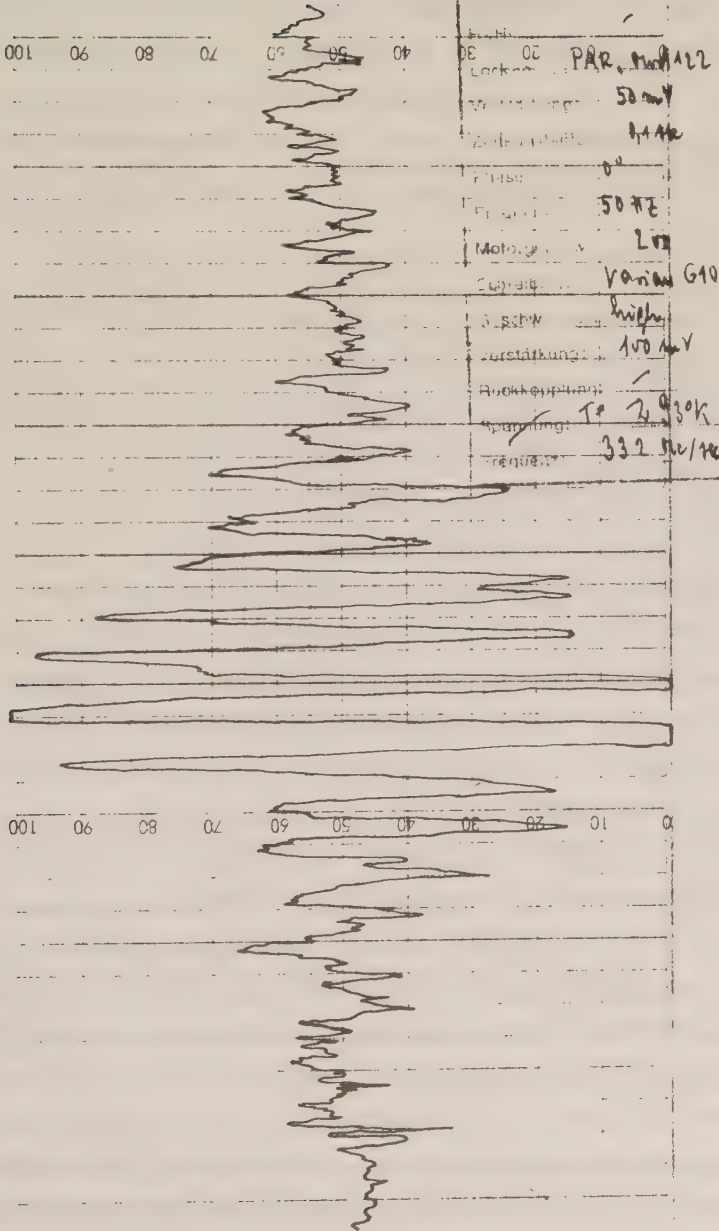
Schaltplan Oszillator 6

Es handelt sich auch hier wieder um einen selbstpendelnden Colpitts - Oszillator, jedoch liegt der Schwingkreis zwischen Anode und Gitter, wie dies bei UKW - Schaltungen üblich ist. Durch den Schmetterlingsdrehkondensator C_1 δ_1 entsteht die erforderliche Spannungsteilung zur Rückkoppelung. Als Oszillatorröhre wurde die Spezial UKW - Triode 6 AF 4 A eingesetzt. Der mechanische Aufbau beginnt in diesem Frequenzbereich kritisch zu werden. Alle in das völlig abgeschirmte Oszillatorgehäuse führenden Signal- und Versorgungsleitungen sind mit induktivitätsarmen Durchführungskondensatoren abgeblockt. Um Brummeinstreuungen zu vermeiden, ist auch die Probenspule abgeschirmt. Der Oszillator wird mit Zeeman Modulation betrieben. Die Regelspannung wird wie bei den vorhergehenden Sendern über ein Siebglied zugeführt.

Oszillator 7 :

Bei Frequenzen über 300 MHz wird es problematisch, den Schwingkreis eines Senders noch aus diskreten Bauteilen aufzubauen. Man versucht daher, andere Formen von Resonatoren zu finden. Als besonders geeignet haben sich die Lecherleitung, Topfkreise und die Bandleitung erwiesen.

Kernquadrupoloszillatoren für den Dezimeterwellenbereich in Lecherleitungsbauweise im Frequenzbereich von etwa 250 bis 600 MHz wurden von zahlreichen Autoren beschrieben. (Lit.: 22, 24) Topfkreisoszillatoren werden ebenfalls viel benutzt. (Lit.: 25, 26) Sie besitzen gegenüber einem Lecherleitungssystem den Vorteil einer wesentlich höheren Güte. Jedoch ist das Unterbringen der Probensubstanz schwierig und eine Kühlung auf die Temperatur des flüssigen Stickstoffes prinzipbedingt kaum möglich. Der hier verwendete Bandleitungsozillator vermeidet die angeführten Nachteile des Topfkreisresonators, erreicht aber annähernd dessen hohe Güte.



Jod oscillator, ca 51 mg
 PAR. 122
 Lock 30
 Voltage 50 mV
 Frequency 1 kHz
 0 V
 50 Hz
 Mode 2
 Varian G10
 High
 Verstärkung 100 mV
 Rückkopplung
 T₀ 2.930 K
 332 Hz/Hz

Abb. 22 Testmessung Oszillator 7, Jod, Übergang 3/2 - 1/2

Die ursprüngliche Bauform dieses Oszillators geht auf eine Entwicklung der Firma SCHOMANDL KG in München zurück. Er ist in der Mikrowellenfrequenzdekade FD 3 enthalten und wurde erstmals von Hartmann (Lit.: 27) zu Kernquadrupoluntersuchungen verwendet. Das hier beschriebene Spektrometer ist eine Weiterentwicklung der dort beschriebenen Anordnung. Die Schaltung des Geräts zeigt Bild 21 .

Als Oszillatorröhre ist eine Scheibentriode vom Typ EC 55 eingesetzt. Diese 10 Watt Triode ist für Oszillatoren in Gitterbasis-schaltung bis über 3000 MHz geeignet. In der hier verwendeten Schaltung liegt das Gitter dieser Spezialröhre nur hochfrequenz-mäßig auf Massepotential; für die Zuführung der Pendelfrequenz ist der Klatschkondensator C_1 eingeführt worden. Im Gegensatz zu den bisher in dieser Arbeit beschriebenen Oszillatoren wird dieses Spektrometer fremdgependelt. Es erwies sich als zweckmäßig, anstelle der sonst verwendeten Schaltröhre (Lit.: 20) einen Transistor einzusetzen, da dieser im durchgeschalteten Zustand eine sehr geringe Emitter - Kollektor Restspannung hat. Der Gitterwiderstand der Oszillatorröhre von 4,7 K dient als Kollektor-arbeitswiderstand des Transistors 2 N 1711.

Im Oszillator wird eine kapazitiv verkürzbare $\lambda/4$ Bandleitung als Resonator benutzt. Entscheidend für die Funktion dieser Schaltung ist ihr mechanischer Aufbau. Alle Teile der Bandleitung sind aus Messing gefräst und nach mechanischem Polieren in einem Silberplattierungsbad mattversilbert, um eine hohe Güte zu erreichen. Die Röhrenfassung ist aus Teflon gefertigt und der Rückkoppelungstrimmer C_3 ist als kapazitive Sonde ausgebildet. Der Oszillator wird durch einen, mit einem kleinen Synchronmotor (Fabrikat Siemens) angetriebenen rotierenden Kondensator frequenzmoduliert. Die Modulationsfrequenz beträgt 50 Hz oder geradzählige Vielfache davon.

Durch Verwendung eines Fingerdewars kann die Probensubstanz leicht auf die Temperatur des flüssigen Stickstoffes abgekühlt werden.

Oszillator 8 :

Oszillatoren, die den oberen Bereich des angegebenen Frequenzbandes überstreichen, sind bisher nur vereinzelt beschrieben worden. (Lit.: 23, 26) Verwendet werden Topfkreisoszillatoren oder Lecherleitungssysteme, die im $\frac{3}{4}\lambda$ -Modus betrieben werden. Die Verwendung eines Topfkreises schließt eine Kühlung auf die Temperatur des flüssigen Stickstoffes aus, während eine im $\frac{3}{4}\lambda$ -Modus betriebene Lecherleitung über größere Frequenzbereiche schlecht durchstimmbar ist; außerdem ist die Güte eines jeden Resonators in der Grundmode am höchsten. Um die erwähnten Nachteile zu vermeiden, wurde versucht, das Prinzip des Bandleitungsozillators auf den angegebenen Frequenzbereich auszudehnen. Eine praktisch erprobte Schaltung zeigt Abb. 23 .

Für diesen Oszillator kommt eine kapazitiv belastbare $\frac{1}{2}\lambda$ Bandleitung zur Anwendung. Die für höhere Frequenzen schädliche Stirnkapazität der $\frac{1}{4}\lambda$ -Leitung wird so vermieden. Die Röhre, wieder eine Scheibentriode vom Typ EC 55, ist im Spannungsbauch des Resonators angekoppelt. Eine gewisse Asymmetrie der ganzen Anordnung, die durch die einseitige kapazitive Belastung des Kreises entsteht, ist in der Praxis ohne Bedeutung. Der mechanische Aufbau dieser Schaltung ist recht kritisch; vor allem ist es schwierig, das Auftreten von parasitären Resonanzstellen zu vermeiden und eine möglichst gleichmäßige Hochfrequenzamplitude über den ganzen Durchstimmbereich zu erhalten.

Zur Vermeidung dieser parasitären Resonanzen wurde von Dämpfungswiderständen reichlich Gebrauch gemacht. Die optimalen Werte

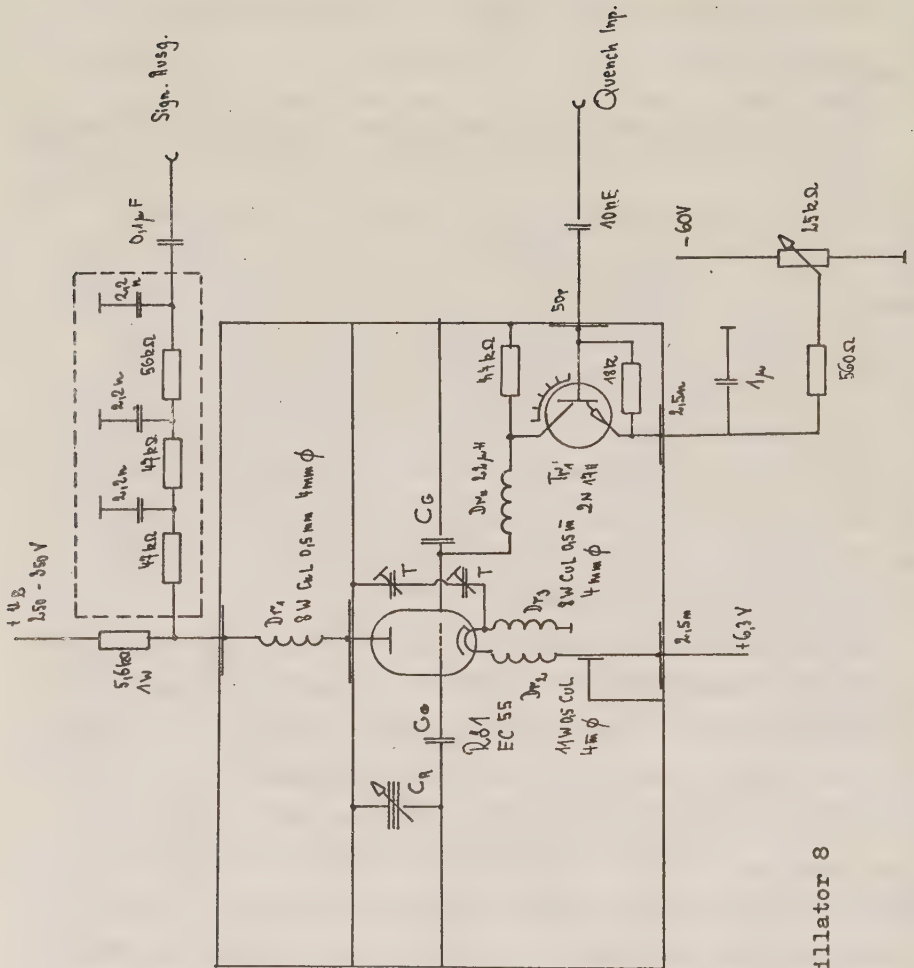
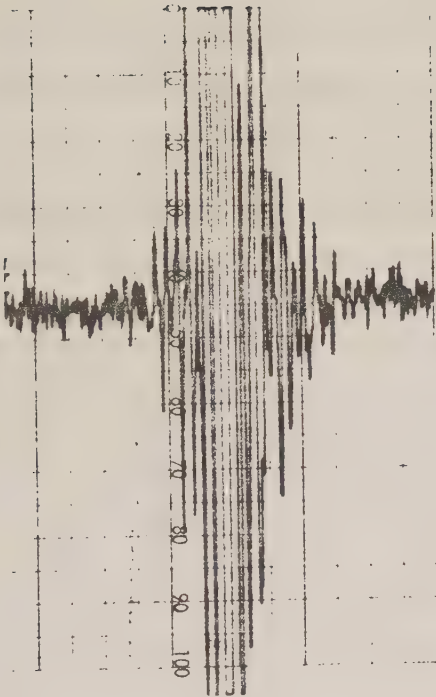


Abb. 23
Schmittplan Oszillator 8



Prober:	Jod, elementar
Magnitud:	
Ph:	
Halt:	
Lock-In:	PRR, Mod 120
Verstärkung:	50 mV
Zeitkonstante:	0,1 ms
Phase:	0°
Frequenz:	5 kHz
Motorgeschw:	6 m
Schreiber:	VARIAN G40
Anschr:	low
Arkung:	100 mV
lung:	
✓	T = 2,93 °C
	641 MHz

Testmessung Oszillator 8 , Jod , Übergang 5/2 - 3/2

Abb. 24

für die Anoden-und Kathodendrosseln müssen durch Versuch ermittelt werden. Besonders kritisch erwies sich in der Praxis die richtige Größe und Konstruktion des Rückkoppelkondensators C_1 . Mit einem handelsüblichen Kondensator von 0,8 pF konnte der Sender nicht über den ganzen Bereich einwandfrei zum Arbeiten gebracht werden. Erst die Verwendung eines selbstgefertigten, möglichst induktionsarmen Kondensators brachte hier Abhilfe. Das Spektrometer wird mit dem gleichen rotierenden Kondensator wie der vorhergehend beschriebene Baustein frequenzmoduliert. Versuche, die mit Kapazitätsvariationsdioden durchgeführt wurden, ergaben schlechtere Signal - Rauschverhältnisse und eine höhere unerwünschte Amplitudenmodulation des Senders. Da diese $\lambda/4$ -Bandleitung zwei Kurzschlußstellen mit maximalem Hochfrequenzmagnetfeld besitzt, könnte man natürlich mit zwei Proben arbeiten. Wegen des ausgezeichneten Signal - Rauschverhältnisses, das dieses Spektrometer liefert, ist dies jedoch in der Regel nicht nötig. Zur Kühlung der Probensubstanz wird auch hier ein Dewargefäß mit Kühlfinger verwendet. Als besonders wichtig erweist sich in der Praxis die leichte Auswechselbarkeit der Probe. Dies konnte bei den in diesem Frequenzbereich meist verwendeten Topfkreis-oszillatoren nur durch Zerlegen des Spektrometers erreicht werden.

III. Die Zusatzelektronik.

Zum Betrieb eines Kernquadrupolspektrometers ist noch eine ganze Anzahl von zusätzlichen elektronischen Geräten nötig. Im Laufe dieser Arbeit entstanden vor allem Netzgeräte, Lock - In Verstärker, Zeeman - Modulatoren, Geräte zur Empfindlichkeitskontrolle von Pendlern, Sweepgeneratoren und Pendelfrequenzoszillatoren.

Die Regelgeräte zur Empfindlichkeitskontrolle:

a. Der Servoregler.

Das Blockschaltbild der Anlage ist in Abb. 25 zu sehen. Die Ausgangsspannung des Oszillators durchläuft zuerst ein dreigliedriges Tiefpaßfilter und wird hier von den Pendelfrequenzanteilen befreit. Das verbleibende Frequenzband von etwa 20 Hz bis 10 kHz wird sodann in einem zweistufigen Verstärker mit den Röhren R8 1a und R8 1b um etwa 60 dB verstärkt und auf einen Kathodenfolger mit R8 2a gegeben. Anschließend erreicht die Rauschspannung ein 30 Hz Doppel T Filter, das ein Ansprechen des Regelmechanismus' auf Einstreuungen der Modulationsfrequenz u. auf Kernquadrupolresonanzsignale verhindert. Nach Gleichrichtung mit Hilfe von R8 2 b und den beiden Halbleiterdioden D1 und D2 steht die Rauschspannung als Regelgröße zur Verfügung. Der $64 \mu F$ Kondensator C_2 in Verbindung mit dem 300 K Widerstand R_2 bewirkt eine genügend hohe Zeitkonstante, um Regelschwingungen zu verhindern.

Die Sollspannung wird mit Hilfe eines Gleichrichters, der mit der Siliziumplanardiode 1 N 914 bestückt ist, und anschließender Stabilisierung mit einer Zenerdiode gewonnen. Die Soll - und die Istspannung werden an die beiden Kontakte eines Choppers gegeben

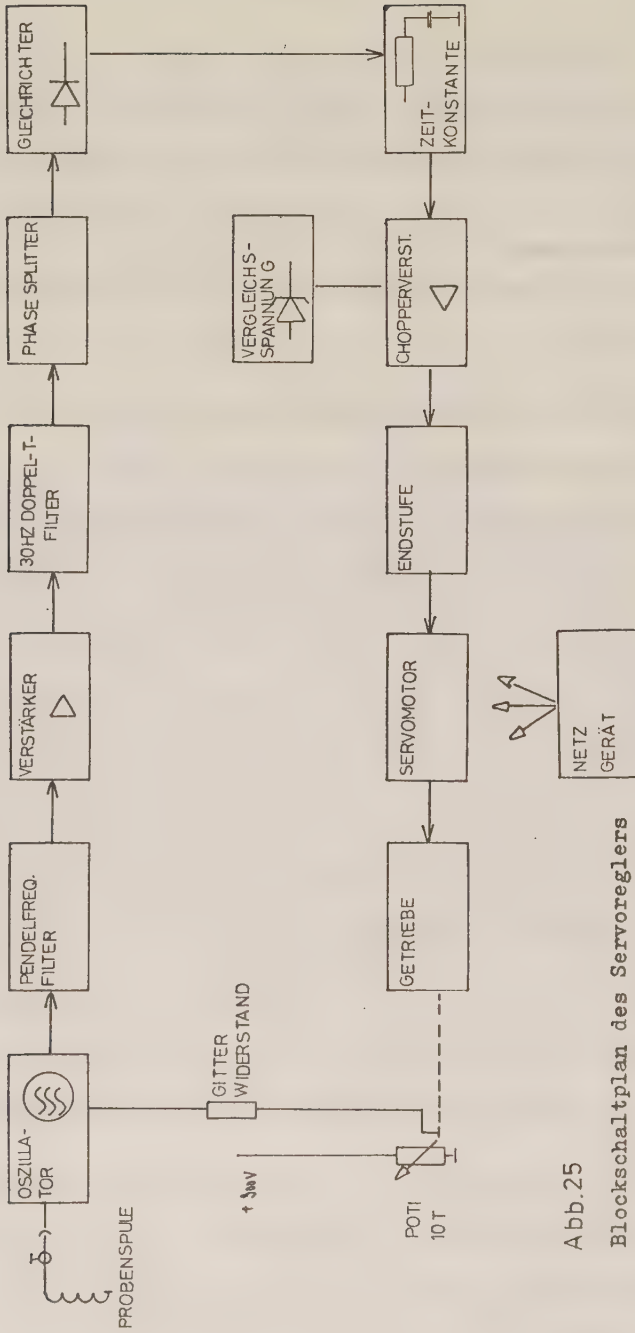


Abb. 25
Blockschaltplan des Servoreglers

und die so entstandene Rechteckwechselspannung in einem vierstufigen Verstärker um etwa 130 db verstärkt. Die RC - Glieder $R_1 C_1$ bewirken durch Integration eine Erhöhung der Anstiegszeit der Rechteckimpulse und so eine Annäherung an einen sinusförmigen Verlauf der Ausgangsspannung. Außerdem bewirkt diese RC - Kombination eine Phasendrehung, sodaß am Ausgang des Verstärkers eine um 90° in der Phase verschobene Spannung zur Verfügung steht, wie sie zum optimalen Betrieb des Zweiphasenmotors M 1 nötig ist. Der Kathodenwiderstand von R8 4 b ist an ein Potentiometer P1 geführt, um auf minimalen Brumm einstellen zu können. Die Endröhre EL 84 treibt die eine Wicklung des Zweiphasenservomotors M 1, die mit C_5 auf Resonanz bei 50 Hz abgestimmt ist. Die andere Wicklung des Servomotors liegt an der Netzspannung. Die Überspannung für das Gitterpotentiometer P₂ wird mit zwei Coronastabilisatoren vom Typ 5687 konstant gehalten.

b. Der elektronische Regler.

Bei der Vielzahl der vorhandenen Oszillatoren erschien es zweckmäßig, noch über einen weiteren Regelmechanismus verfügen zu können. Diesmal wurde einer rein elektronisch arbeitenden Anordnung der Vorzug gegeben. (Lit.: 9) Das Blockschaltbild der Anlage zeigt Abb. 27.

Das vom Oszillator abgegebene Rauschen wird in einem passiven Filter von Resten der Pendelfrequenz befreit und anschließend in einem FET - Verstärker um 40 db verstärkt. Hierauf durchläuft die Rauschspannung ein aktives Sperrfilter, das auf die Modulationsfrequenz eingestellt ist. Jede Einstreuung durch das Modulationssystem, die in der Praxis nie ganz zu vermeiden ist, würde ein fehlerhaftes Arbeiten der Regelanordnung zur Folge haben und da-

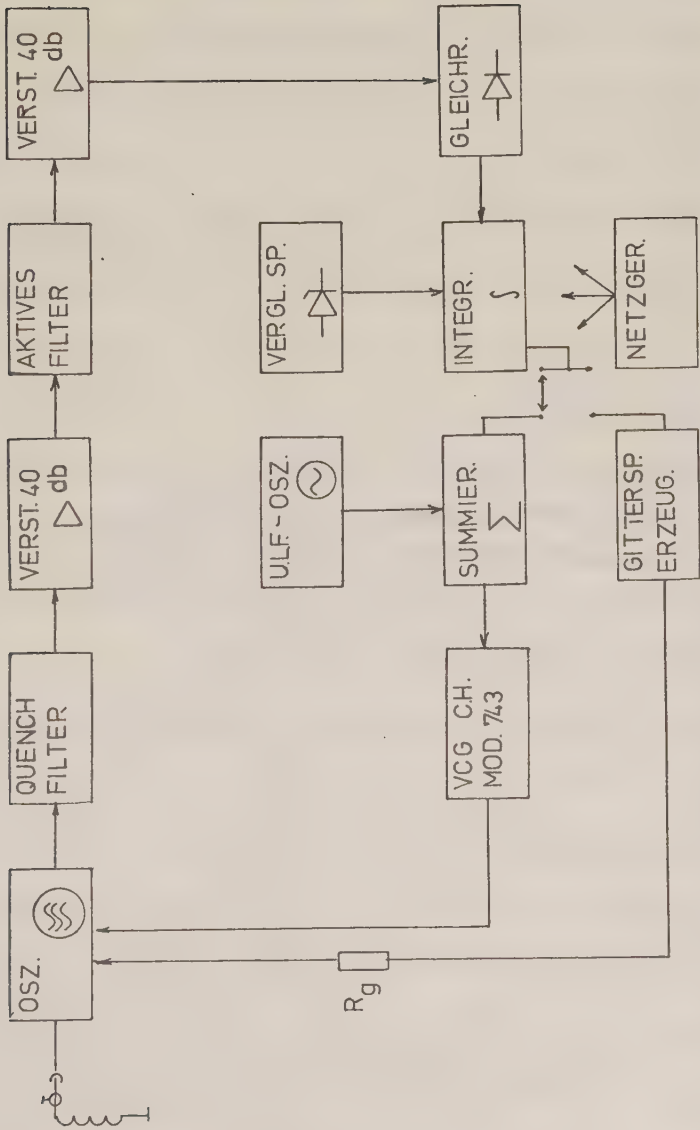


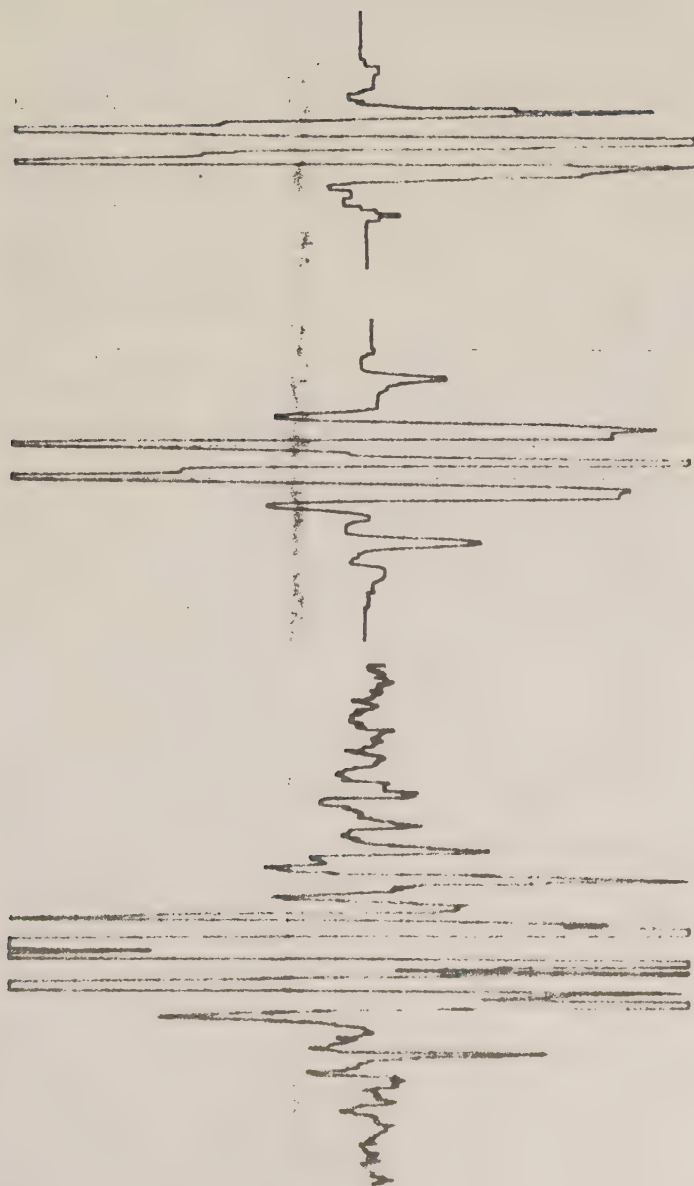
Abb. 27
Blockschaltbild des vollelektronischen Reglers

mit bei Anwesenheit eines Signals schlechtere Ergebnisse liefern. Nach weiterer Verstärkung um 40 db wird die Rauschspannung gleichgerichtet. Dieses Gleichspannungssignal, das je nach Betriebsweise und Konstruktion des Oszillators zwischen einem und zehn Volt schwanken kann, wird nun algebraisch zu einer Vergleichsspannung addiert und die entstandene Summe integriert. Am Ausgang des Integrators steht dann die Regelspannung zur Verfügung. Diese wird auf einen Operationsverstärker, der als Summierer geschaltet ist, gegeben. Auf den zweiten Eingang dieses Summierers gelangt schließlich noch die sehr niedrige Frequenz (ca. 0,1 Hz) eines besonderen Oszillators, wodurch die Frequenz des nachfolgenden Funktionsgenerators (Clarke Hess Modell 743) gewobbelt wird. Man kann auf diese Weise eine elektronische Seitenbandunterdrückung erreichen.* Das Ausgangssignal des Funktionsgenerators, der hier als Pendelfrequenzoszillator eingesetzt ist, gelangt schließlich auf den Oszillator und bewirkt das periodische Abreißen und Wiederanklingen der Hochfrequenzschwingungen.

Das ausführliche Schaltbild der Anlage zeigt Abb. 29. Die beiden am Eingang des Vorverstärkers liegenden, antiparallel geschalteten Dioden vom Typ 1 N 914 schützen den empfindlichen FET BF 245 A bei möglichen Spannungsspitzen vor Beschädigung. Das aktive Sperrfilter ist unter Verwendung eines integrierten Operationsverstärkers vom Typ LM 709 C aufgebaut und benutzt als frequenzselektives Glied ein Doppel T Filter. Vom Ausgang des zweiten Verstärkers wird die Rauschspannung über einen Übertrager, der das Frequenzband nach oben und nach unten hin in geeigneter Weise beschneidet, in den Integrator geführt. Dieser ist ebenfalls mit einer 709 C bestückt, der jedoch durch Vorschalten zweier FET's, die in Source Schaltung arbeiten, einen sehr geringen Eingangsstrom besitzt.

*Abb. 28

Testmessung mit Oszillator 7: Seitenbandunterdrückung (Substanz: Jod, Übergang $3/2 - 1/2$)
von links nach rechts: ohne Seitenbandunterdrückung, mittlere und starke
Seitenbandunterdrückung.



Die Ausgangsspannung dieses Integrators ergibt sich zu

$$e = - \int (e_1 + e_2) dt \cdot \frac{1}{R_C}$$

wobei e_1 die gleichgerichtete Rauschspannung und e_2 die Referenzspannung ist, die über das 5 K Ω 10 - Wendelpotentiometer P 1 zugeführt wird. Mit Hilfe dieser Referenzspannung wird der Oszillator auf optimale Empfindlichkeit eingestellt.

Die Ausgangsspannung e des Integrators gelangt nun an einen Schalter S 1: In der oberen Stellung von S 1 steuert der Integrator einen Hochspannungstransistor vom Typ MJE 340 (Hersteller: Motorola), durch den in schon beschriebener Weise die Pendelfrequenz eines selbstpendelnden Oszillators beeinflusst wird. In der unteren Stellung von S 1 jedoch wird das Signal e auf den Eingang eines Summierers, der mit einem weiteren LM 709 C bestückt ist, gegeben. Am zweiten Eingang dieses Addierers kann durch Zuführen einer Gleichspannung über das Potentiometer P 2 die Grundeinstellung der Pendelfrequenz vorgenommen werden. Durch den dritten Eingang dieses Rechenverstärkers wird der Pendelfrequenzgenerator in geeigneter Weise gewobbelt. Die Ausgangsspannung U_a des dritten Operationsverstärkers ergibt sich somit zu

$$U_a = - \left(e + \frac{e}{3} V_R + V_w \right) \quad \text{wobei}$$

V_R die Referenzspannung und V_w die Wobbelspannung ist. Diese Ausgangsspannung U_a beeinflusst schließlich die Arbeitsfrequenz des Funktionsgenerators, dessen Rechteck - oder Sinusausgang zur Pendelung der verschiedenen Oszillatoren benutzt wird. Als Wobbeloszillator wird ein einfacher Dreieck - Rechteck Generator benutzt, dessen Schaltung Abb. 30 zeigt.

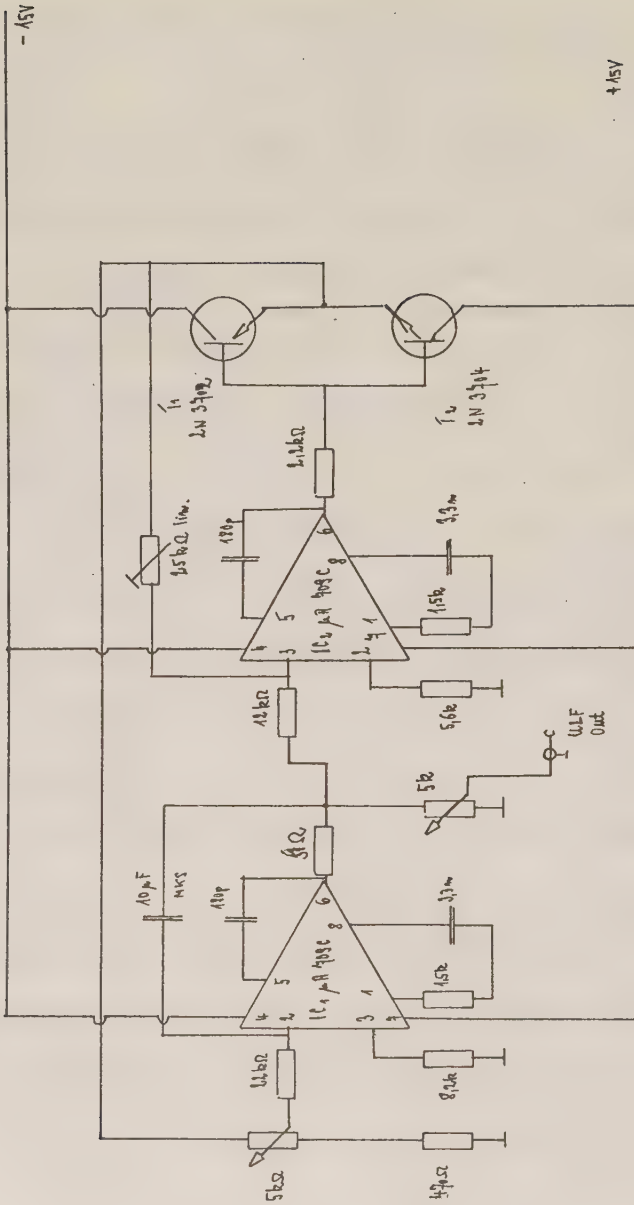


Abb. 30

Schaltplan Wobbeloszillator 0,1 - 1 Hz

Der ZEEMAN-Modulator.

Die meisten Spektrometereinheiten wurden aus bekannten Gründen mit ZEEMAN Modulation betrieben. Optimale Ergebnisse werden dabei durch Verwendung einer antisymmetrischen Rechteckspannung erreicht, die in einem besonderen Generator aus der Sinusreferenzspannung des Lock - in Verstärkers erzeugt werden. Ein Blockschaltbild und das Impulsdigramm der Anlage zeigt Abb. 31 . (Lit.: 28) Das Referenzsignal des Lock -in Systems durchläuft einen Vorverstärker VV und gelangt dann an einen SCHMITT-Trigger ST und anschließend in geeigneter Weise auf die drei Flip -Flop Schaltungen FF 1 bis FF 3 . Die Ausgänge 4 und 5 werden addiert und in einen Leistungsverstärker gegeben, durch den eine maximale Stromstärke von 1 A erreichbar ist. Bei den verwendeten Modulationsspulenanordnungen konnte ein Feld von etwa 100 G erzeugt werden, was für alle bisherigen Anwendungsfälle ausreichte.

Um den ZEEMAN Modulator mit allen handelsüblichen Lock - in Verstärkern verwenden zu können, wurde ein Vorverstärker mit dem integrierten Schaltkreis IC₁ vorgesehen. Nach dem ersten SCHMITT-trigger mit den Transistoren T 1 und T 2 folgt ein zweiter, ebenfalls emittergekoppelter SCHMITT-Trigger mit den Transistoren T 3 und T 4 , der die Flanken der entstehenden Rechteckspannung weiter versteilert. In einem ersten Flip - Flop mit den Transistoren T 4 und T5 wird die Rechteckfrequenz halbiert und dann durch geeignete Kombination der einzelnen Teilspannungen über Dioden und Differenziernetzwerke gemäß dem Blockschaltbild die Ausgangsspannung gewonnen.

Diese wird, durch P 3, P 4 und P 5 in Symmetrie, Offsetspannung und Amplitude beeinflussbar, auf den gleichstromgekoppelten Endverstärker gegeben. Der hierin enthaltene Operationsverstärker IC₂ sorgt für eine niedrige Drift des ganzen Verstärkers. Der

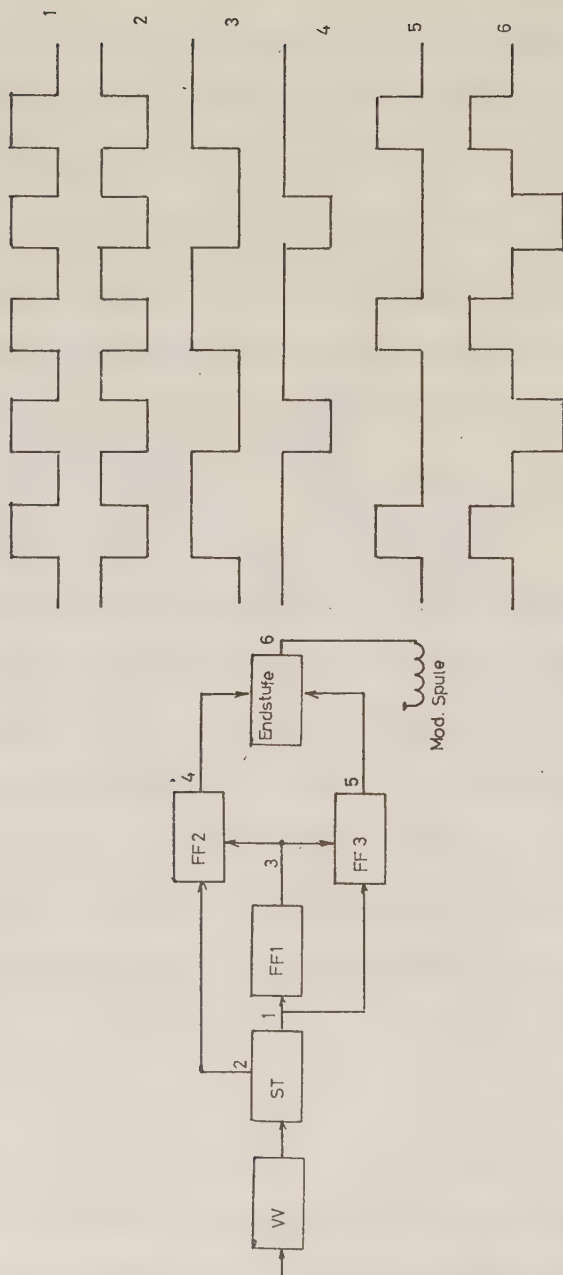


Abb. 31 Bocksaltbild und Impulsdiagramm des ZERNAN - Modulators

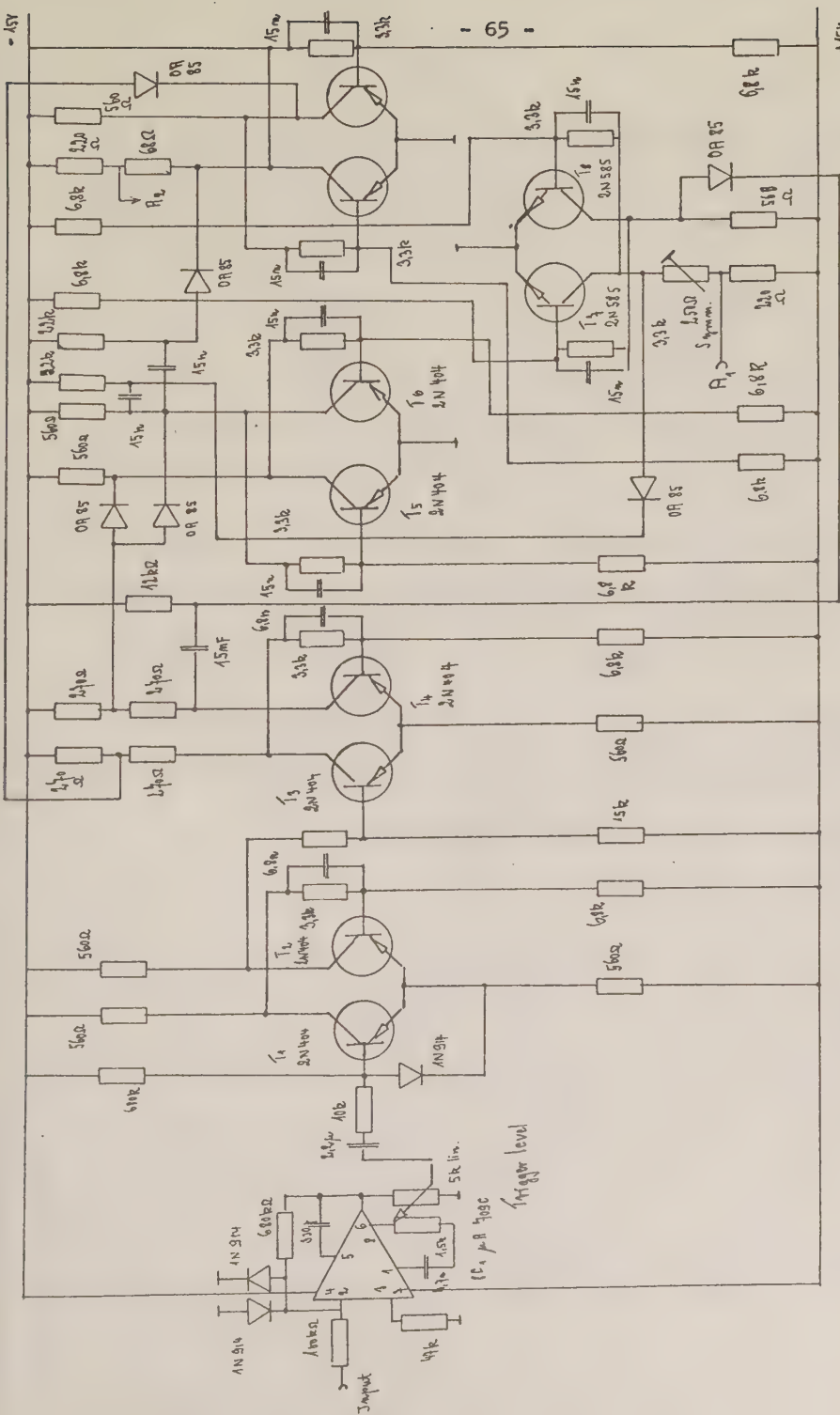


Abb. 32 Schaltplan Funktionsgenerator des

ZEEMAN -Modulators

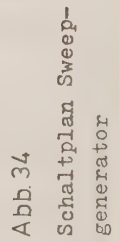
2,2 Ω Widerstand in Serie mit der Modulationsspule besitzt einen kleinen Temperaturkoeffizienten und dient als Stromfühler: Die Schaltung wirkt als Konstantstromquelle und Stromschwankungen bei Spulenerwärmung werden ausgeglichen.

Der Sweep - Generator :

Wenn Untersuchungen an einer einzelnen Linie oder in einem begrenzten Frequenzbereich durchgeführt werden, so hat die Verwendung einer elektronischen Abstimmung des Oszillators mittels Kapazitätsvariationsdioden manche Vorteile gegenüber der sonst verwendeten mechanischen Abstimmung mit Motor und Drehkondensator: Völlige Freiheit von Mikrophonieerscheinungen und Vermeidung von zusätzlichen Wartezeiten, die durch den toten Gang des Untersetzungsgetriebes beim Umschalten auftreten.

Das Schaltbild des Sweep - Generators zeigt Abb. 34 (Lit.: 29)

Durch Integration einer positiven oder negativen Gleichspannung mit dem Operationsverstärker IC₁ und dem Kondensator C₁ von 10 μ F und den entsprechenden Widerständen erhält man eine linear ansteigende oder abfallende Ausgangsspannung. Mit dem Schalter S 2 wird die Sweeprichtung gewählt, mit S 1 ist ein schnelles Überstreichen des gesamten Bereiches möglich. Mit S 3 wird in der oberen Stellung der Nullpunkt der Schaltung kontrolliert, in der mittleren Stellung kann von Hand abgestimmt werden, während mit der unteren Stellung dieses Schalters die normale Betriebsart erreicht ist. Mit S 4 wird die Sweepgeschwindigkeit gewählt, die zwischen 0,5 min und 128 min liegt. Mit S 5 schließlich kann die nötige Ausgangsspannung, die sich zwischen $\pm$ 20 mV und $\pm$ 10 V bewegen kann, angewählt. Die beiden Feldeffekttransistoren vom Typ BF 245 A setzen den Offsetstrom des Operationsver-



stärkers IC_1 herab; sie sind im Hinblick auf annähernd gleichen Kennlinienverlauf ausgesucht und thermisch gekuppelt, um eine niedrige Nullpunktsdrift zu erhalten.

4. Meßergebnisse und Diskussion.

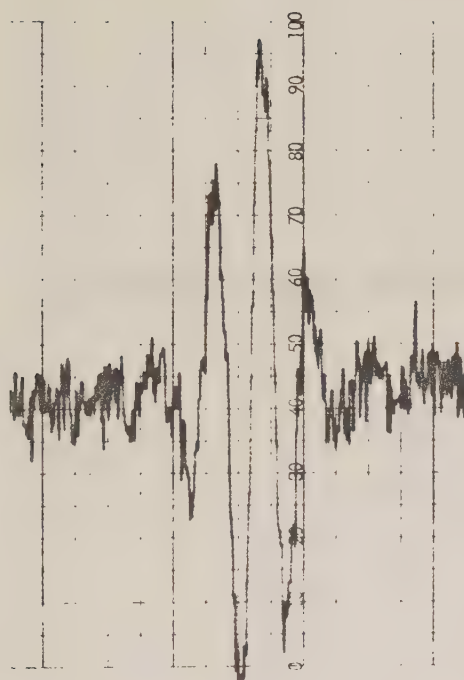
a) Aliphatische Jodverbindungen:

Um die Empfindlichkeit der neuentwickelten UHF - Spektrometer zu testen, wurde eine Reihe im Handel erhältlicher aliphatischer Jodverbindungen untersucht. Besonders interessant waren hierbei die Substanzen Jodoform und Tetrajodmethan, von denen in der Literatur keine Übergänge angegeben sind oder nur von sehr schwachen Signalen berichtet wird. Während beim Jodoform auch nach mehrmaligem Umkristallisieren und Ändern der Versuchstemperatur keine Übergänge gefunden werden konnten, wurden beim Tetrajodmethan beide Linien erhalten. Im Gegensatz zu dem in der Literatur angegebenen Wert für den unteren Übergang ($3/2 \rightarrow 1/2$) von 319 MHz, der von den Autoren als schwaches breites Signal angegeben wird, konnte bei 324 MHz eine schmale Linie beobachtet werden (Abb.: 35). Der obere Übergang, der bisher nicht angeführt wurde, konnte bei 646 MHz aufgefunden werden. Bei den Substanzen Methyljodid und Methylenjodid wurden mit der Literatur übereinstimmende Ergebnisse erzielt.

Meßergebnisse: Aliphatische Jodverbindungen.

Substanz	ν_1 (MHz)	ν_2 (MHz)	T(°K)	SIN	Zeitk. (sec)	Lit.
Methyljodid	265	529	77	300:1	0,3	33
Methylenjodid	287	572	77	200:1	0,3	33
Jodoform	—	—	77,293	—	—	33
Tetrajodmethan	324	646	293	10:1	1	33

Tabelle 1



Probe:	Tetraiodomethan CJ ₄
Magnetfeld:	/
H ₁ :	/
H ₂ /H ₁ :	/
Lock-In:	PAR, mod. 120
Verstärkung:	10 mV
Zeitkonstante:	1 sec
Phase:	0°
Frequenz:	50 Hz
Motorgeschw.:	200
Schreiber:	VARIAN G10
Geschw.:	high
Verstärkung:	10 mV
Rückkopplung:	/
Spannung:	T = 20.5°C
Frequenz:	364 MHz

Abb. 35

Tetraiodmethan, CJ₄

Übergang 3/2 - 1/2

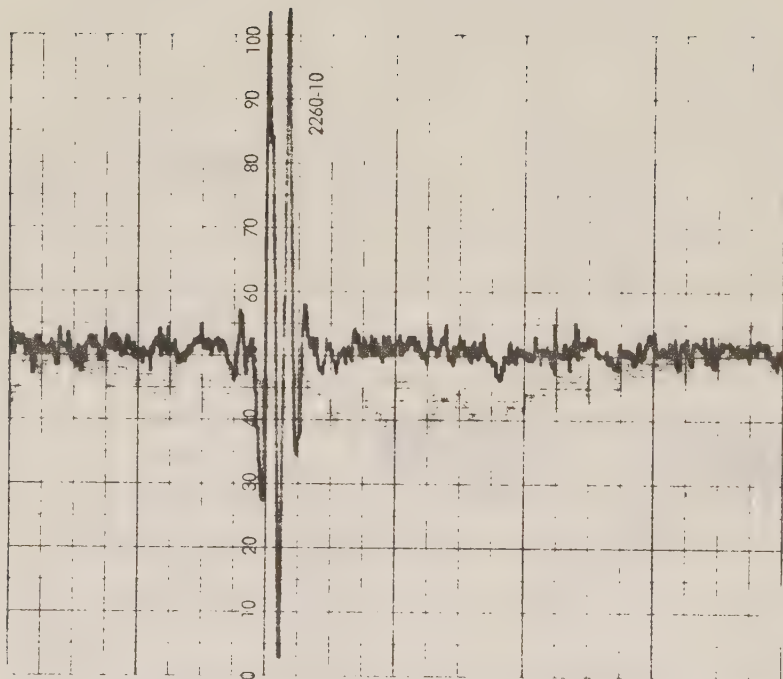


Abb. 36

Tetraiodmethan CJ_4

Übergang $5/2 - 3/2$

Proz.	Tetraiodmethan
$1H^{100}\%$	
H_2	
H_2H	
Lock in	PRR, Hm 122
Verstärker	20 mV
Zu Korrekturen	1 mV
PI 500	0
h. p. 50	50 Hz
Magn.	50 Hz
Schreiber	VARIAN C10
G. 50W	high
Verstärker	100 mV
Stückzahl	ng
Temperatur	$\downarrow \approx 298^\circ K$
	646 He/He

Meßergebnisse: Charge - Transfer Komplexe des J

a) Molekülkomplexe:

Substanz	$\nu_1 (\frac{1}{2} \rightarrow \frac{1}{2})$	$\nu_2 (\frac{5}{2} \rightarrow \frac{3}{2})$	$T(^{\circ}K)$	S/N	$t(sec)$
Picolin·J ₂	410	820	77	10:1	1
Pyridin·J ₂	402	803	293	30:1	0,3
Hexameth·J ₂	—	—	77	—	—
Dibenz·J ₂	374	735	293	60:1	0,3
Acridin·J ₂	425	849	77	8:1	1
Phenazin·J ₂	332	663	77	8:1	1

b) Ionenkomplexe:

Substanz	$\nu_1 (\frac{1}{2} \rightarrow \frac{1}{2})$	$\nu_2 (\frac{5}{2} \rightarrow \frac{3}{2})$	$T(^{\circ}K)$	S/N	$t(sec)$
(Picolin J)	481	962	293	70:1	0,3
·J ₃	368	735	293	16:1	1
(Pyridin J)	477	955	293	60:1	0,3
·J ₃	376	752	293	13:1	1
(Hexameth. J)	440	880	293	40:1	0,3
·J ₃	376	751	293	13:1	1

c) Messungen am N:

Substanz	ν_1	ν_2	$T(^{\circ}K)$	S/N	$t(sec)$
(Hex J) J ₃ N _A	3,49	—	293	5:1	1
(Hex J) J ₃ N _B	3,31	—	293	16:1	1
Hexameth.	3,31	—	293	20:1	1

(MHz)

(MHz)

Tabelle 1

Meßergebnisse: Charge - Transfer Komplexe des J

a) Molekülkomplexe:

Substanz	$e^2qQ h$	η (%)	El.Dichte		
Picolin·J ₂	2733	0	6,81		
Pyridin·J ₂	2673	0	6,83		
Hexameth·J ₂	—	—	—		
Dibenz·J ₂	2493	24	6,76		
Acridin·J ₂	2833	0	6,76		
Phenazin·J ₂	2213	0	7,03		

b) Ionenkomplexe:

Substanz	$e^2qQ h$	η (%)	El.Dichte		
(Picolin J)	3207	0	6,60		
·J ₃	2453	0	6,93		
(Pyridin J)	3180	0	6,61		
·J ₃	2507	0	6,91		
(Hexameth. J)	2933	0	6,72		
·J ₃	2507	0	6,91		

c) Messungen am N:

Substanz	$e^2qQ h$	η (%)	El.Dichte		
(Hex J) J ₃ /N _A	4,67	0	siehe Text		
(Hex J) J ₃ /N _B	4,4	0	4,64		
Hexameth.	4,4	0	4,64		

(MHz)

Tabelle 3

b) Charge - Transfer Komplexe

Die Messungen an den Hexamethylentetramin-, Phenazin- und Acridin-Jodkomplexen wurden durch eine Arbeit von ICHIBA, SAKAI u. NEGITA (Lit.: 30) angeregt. Die Autoren gewannen ihre Ergebnisse (Koppelkonstante und Asymmetrieparameter) mit Hilfe der Mössbauer-Spektroskopie. Es wurde versucht, diese Ergebnisse mit reiner Kernquadrupolresonanz zu bestätigen.

1. Die Hexamethylentetramin - Jodkomplexe.

Je nach den Versuchsbedingungen bei der Herstellung können verschiedene Reaktionsprodukte entstehen. (Lit.: 31)

a) Der Komplex $(\text{Hex}_2\text{J})^+\text{J}_3^-$

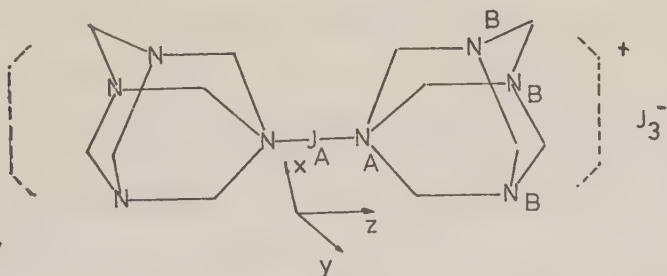


Abb 37

Herstellung:

Äquivalente Mengen von Jod und Hexamethylentetramin wurden abgewogen, in Alkohol bzw. Wasser gelöst, die beiden Lösungen zusammengegeben, der entstandene Niederschlag filtriert und mit Wasser gewaschen. Ein Teil des Niederschlages wurde aus Dimethylformamid umkristallisiert, um bessere Kristalle zu gewinnen. Jedoch konnte bei den späteren Messungen kein markanter Unterschied im Signal - Rauschverhältnis zwischen den beiden Proben festgestellt werden.

Messungen am Stickstoff des "reinen" Hexamethylentetramins wurden von zahlreichen Autoren vorgenommen (Lit.: 11, 13, 34) Es wurde nur ein Übergang bei 3,3062 MHz (T = 293°K) gefunden. Daraus er-

gibt sich eine Koppelkonstante von 4,4 MHz und ein Asymmetrieparameter von $\eta = 0$. Die Anordnung des Stickstoffes in diesem Molekül ist ähnlich symmetrisch wie etwa in NH_3 oder in Trimethylamin. Die Existenz einer dreizähligen Symmetrieachse fordert, wenn Kristalleffekte vernachlässigt werden können, daß η verschwindet. Aus Fig. 37 erkennt man (Lit.: 30), daß sich das Jodatome entlang dieser dreizähligen Achse anordnet. Es ist daher zu erwarten, daß die Rotationssymmetrie am Stickstoff auch nach der Ausbildung des Komplexes erhalten bleibt.

Im Einklang mit diesen Überlegungen wurden zwei Stickstoffübergänge mit einem Intensitätsverhältnis von etwa 3 : 1 beobachtet. (Abb. 15, 16) Die stärkere der beiden Linien stimmt in der Frequenz (innerhalb der möglichen Meßgenauigkeit) mit der des reinen Hexamethylen-tetramins überein, während die schwächere etwas höher liegt. Aus dem Intensitätsverhältnis der beiden Linien kann man schließen, daß immer nur ein Stickstoffatom durch Wechselwirkung mit Jod gestört wird. Aus der gefundenen Frequenz von $\nu = 3,49$ MHz ergibt sich für den Asymmetrieparameter $\eta = 0$ die Koppelkonstante zu $e^2qQ/h = 4,67$ MHz, die im Vergleich zu der des jodfreien Moleküls etwas größer ist.

Entscheidend für die Diskussion der Elektronendichten nach TOWNES und DAILEY ist der Quotient $(e^2qQ)_{\text{mol}} / (e^2qQ)_{\text{at}}$. Bei Jod ist dieser kleiner als Null, bei Stickstoff jedoch größer als Null. Am atomaren Stickstoff kann infolge der kugelsymmetrischen Ladungsverteilung keine Koppelkonstante gemessen werden. Man kann sie daher nur aus Rechnungen erhalten, die dann ihrerseits stark von Modellvorstellungen abhängen; so schwankt entsprechend der Wert $(e^2qQ)/h$ zwischen -8 MHz und -14 MHz, LUCKEN (Lit. 33) verwendet den Wert -9 MHz.

Es gibt zwei extreme Möglichkeiten, die gegenüber dem jodfreien Molekül erhöhte Koppelkonstante des Stickstoffs zu erklären:

1. Die Elektronendichte in z - Richtung (siehe Abb. 37) wird - bei konstanter Elektronendichte in x- und in y- Richtung - erhöht.

2. Die Elektronendichte in z- Richtung bleibt konstant, verringert sich jedoch in x- und in y- Richtung.

In Wirklichkeit werden wohl beide Elektronenverschiebungsprozesse eintreten.

Speziell bei der sp_3 - Hybridisierung ergibt sich nach LUCKEN (Lit.: 33) folgende Gleichung:

$$\frac{(e^2_{qQ})_{\text{mol}}}{(e^2_{qQ})_{\text{at}}} = \frac{-3 \cos \alpha}{1 - \cos \alpha} (n_z - \sigma)$$

wobei α der Winkel zwischen zwei Bindungsachsen ($\widehat{\text{RNR}}$), n_z die Elektronendichte in z- Richtung am Stickstoff und σ die Dichte der Bindungselektronen der C - N - Bindung am N ist. Man erhält für σ im jodfreien Molekül unter der Annahme $n_z = 2$ mit der Koppelkonstante $e^2_{qQ}/h = 4,543$ (77° K) den Zahlenwert 1,33 . Eine genauere Interpretation erfordert umfangreiche Rechnungen unter Berücksichtigung von n_z und σ gleichzeitig, wie sie zur Zeit an diesem Institut von R. BRÜGGEMANN durchgeführt werden.

Für das J - Atom im Bis - Hexamethylentetramin -Jod Kation wurden folgende Frequenzen gefunden:

$$\nu_1 = 440 \text{ MHz}$$

$$\nu_2 = 880 \text{ MHz}$$

Daraus ergibt sich ein Asymmetrieparameter von $\eta = 0$ und eine Koppelkonstante von $e^2_{qQ}/h = 2930 \text{ MHz}$. Die erhöhte Koppelkonstante am gebundenen Jod gegenüber der des freien J ($e^2_{qQ}/h = 2293 \text{ MHz}$) führt zu dem Schluß, daß die Elektronendichte am J im Komplex abgenommen hat. Eine Erklärung läßt sich wie folgt angeben:

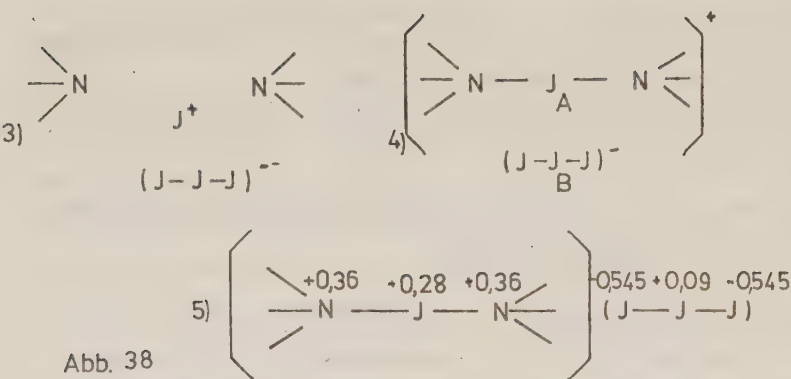
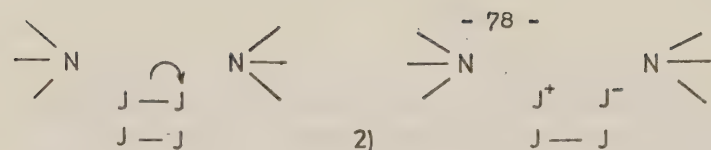


Abb. 38

Zunächst tritt durch die Anwesenheit des basischen Stickstoffes des Hexamethylentetramins eine Polarisation eines Jod - Moleküls auf.

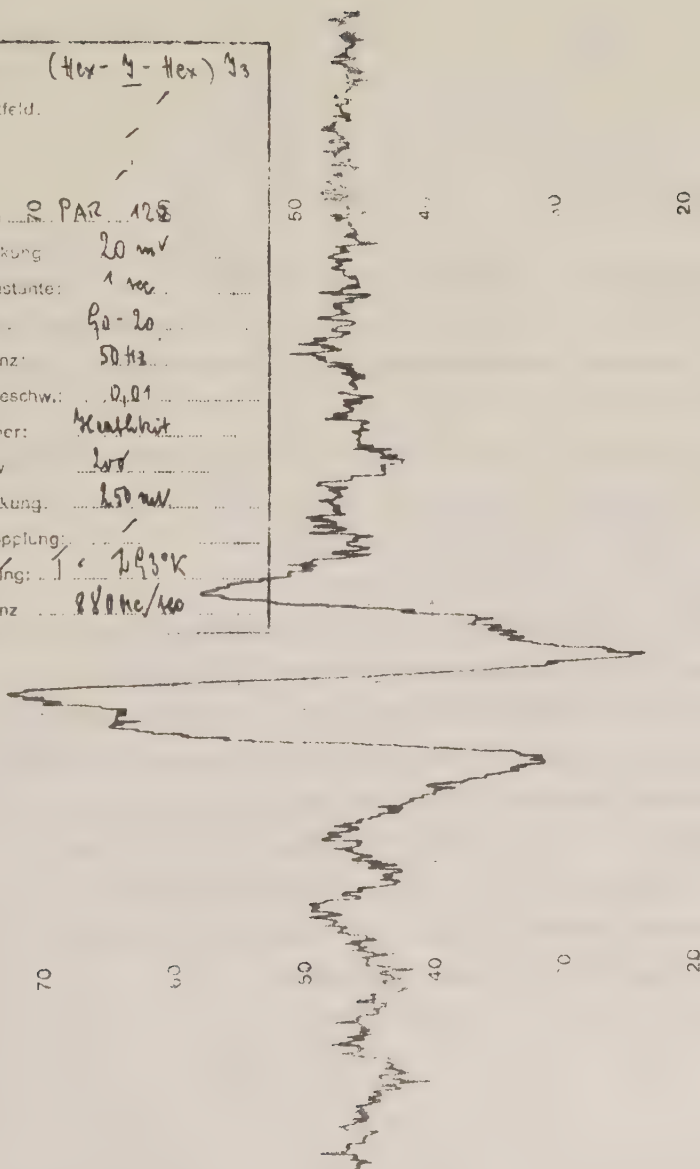
Dies ergibt formal ein Aufbrechen der Bindung unter Bildung von J^{+} und J^{-} .

Als nächster Schritt lagert sich das J^{-} an ein weiteres Jod - Molekül unter Bildung eines symmetrischen Charge - Transfer Komplexes an. (Lit.: 31)

Als formal letzter Schritt entsteht ein 1:2 N - J - N Charge-Transfer Komplex, wobei durch Elektronenübergang von den Stickstoffatomen auf das zunächst positive Jod eine gegenüber dem freien Jodatome zwar verringerte Elektronendichte resultiert, die jedoch in Hinblick auf J^{+} erhöht ist. Nach dem TOWNES-DAILEY Modell kann man näherungsweise eine Ladungsverteilung folgender Art angeben:

$$\frac{(e^2 q Q)_{\text{nit}}}{(e^2 q Q)_{\text{at}}} = \left[n_z - \frac{1}{2} (n_x + n_y) \right] = - \frac{2,930}{2,293} = n_z - 2 ; \quad n_z = 0,912.$$

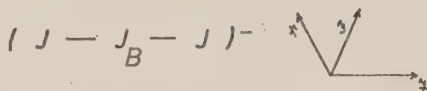
Probe (Hex- $\underline{4}$ -Hex) J_3
 Magnetfeld.
 Rück-In PAR 128
 Verstärkung 20 mV
 Zeitkonstante: 1 sec
 Basis: 90-20
 Frequenz: 50 Hz
 Aufzeichnungsgeschw.: 0,01
 Schreiber: Kymograph
 Lichtschw. 20V
 Verstärkung: 250 mV
 Rückkopplung:
 Spannung: 1-1990K
 Frequenz: 880 Mc/sec



Hexamethylentetramin Jod Komplex (Hex- $2 J_A$) J_3
 Übergang $5/2 - 3/2$
 Abb. 39

Die J_3^- Komplexe.

Abb.40



Messungen am J_3^- - Komplex, der im Bis-hexamethylen-tetramin-jod-komplex und in einigen anderen, weiter unten besprochenen Komplexen als Anion auftritt, wurden schon von BOWMAKER (Lit.:23) durchgeführt.

Beim J_3^- Anion des Hex.₂ J Komplexes findet man die Frequenzen:

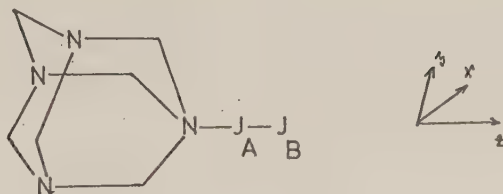
$$\nu_1 = 376 \text{ MHz}$$

$$\nu_2 = 751 \text{ MHz}$$

Diese Frequenzen werden dem mittleren Jodatome J_B zugeordnet (Lit.: 23). Aus den angegebenen Werten ergibt sich eine Koppelkonstante von $e^2 q Q / h = 2507 \text{ MHz}$ und ein Asymmetrieparameter von $\eta = 0$. Wenn man die Ladungsverteilung nach dem TOWNES - DAILEY Modell berechnet, so findet man, unter der Annahme, daß die Bindung nur aus p_z Orbitalen aufgebaut wird (Lit.:38), daß das mittelständige Jod eine formale Ladung von $+0,09$ besitzt und die beiden endständigen Jodatome zu gleichen Teilen eine Ladung von je $-0,545$ aufweisen.

b) Der Komplex Hexamethylenetetramin J_2 .

Abb. 41



Herstellung:

Äquivalente Mengen Jod und Hexamethylenetetramin wurden in absolutem Alkohol bzw. wasserfreiem Chloroform gelöst, auf 40°C erwärmt, zusammengegeben und der in gelben Kristallen ausfallende Niederschlag rasch filtriert und getrocknet. Es zeigte sich, daß der Molekülkomplex sehr empfindlich ist und sich rasch, zum Teil schon beim Filtrieren, zum braunen Ionenkomplex umlagert. In flüssigem Stickstoff aufbewahrt, ist diese Verbindung jedoch relativ gut haltbar. Messungen, die bei 77°K im Frequenzbereich von 330 bis 450 MHz durchgeführt wurden, brachten kein Signal. Versuche, diese Verbindung bei Zimmertemperatur zu vermessen, scheiterten an der raschen Umlagerung der Substanz: Schon nach kurzer Meßdauer konnte das Auftreten der 440 MHz - Linie des ionischen Komplexes beobachtet werden.

Ein Beweis, daß tatsächlich der Komplex Hex. J_2 vorlag, kann durch Vergleich der beiden IR - Spektren* (Abb.: 44-45) erbracht werden (Lit.: 31). Wie Abb. 42 zeigt, entstand ein Gemisch aus Molekül - und Ionenkomplex.

* Aufgenommen am Anorganisch - Chemischen Institut der Universität München

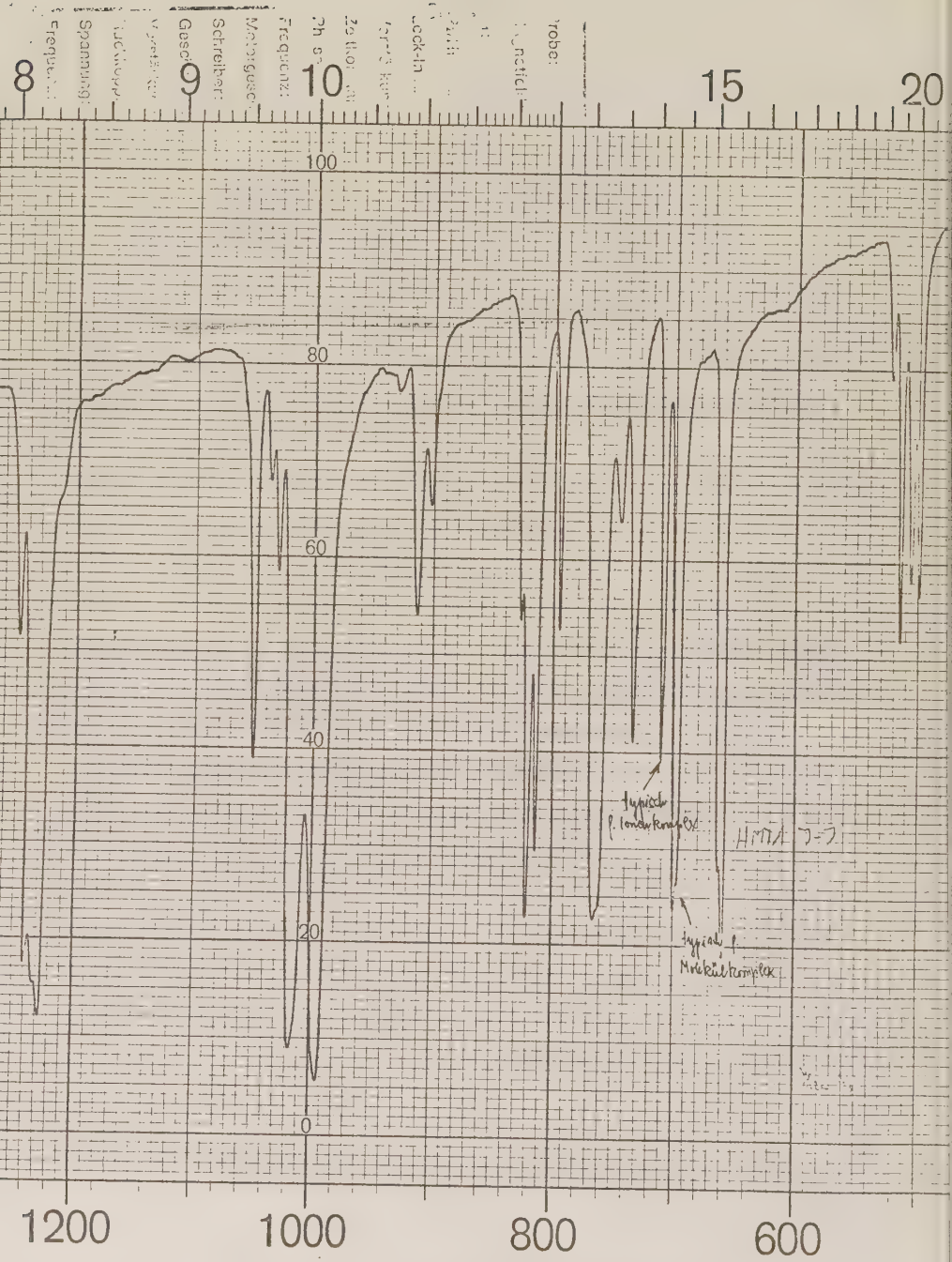


Abb. 42 IR - Spektrum des frisch bereiteten Hex. J_2 Komplexes.

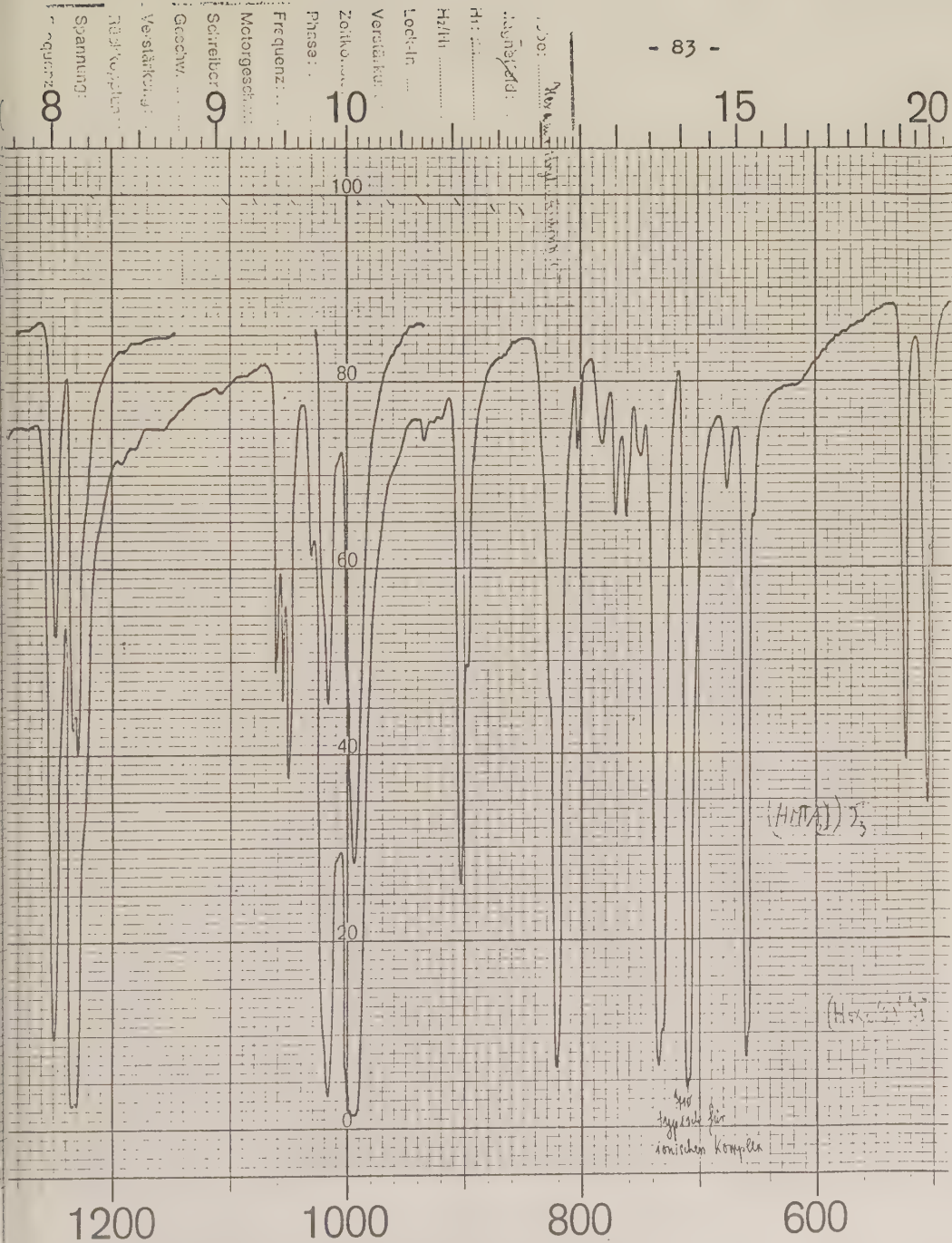


Abb. 43 IR - Spektrum des $(\text{Hex}_2 \text{J})_3^+ \text{J}_3^-$ Komplexes.

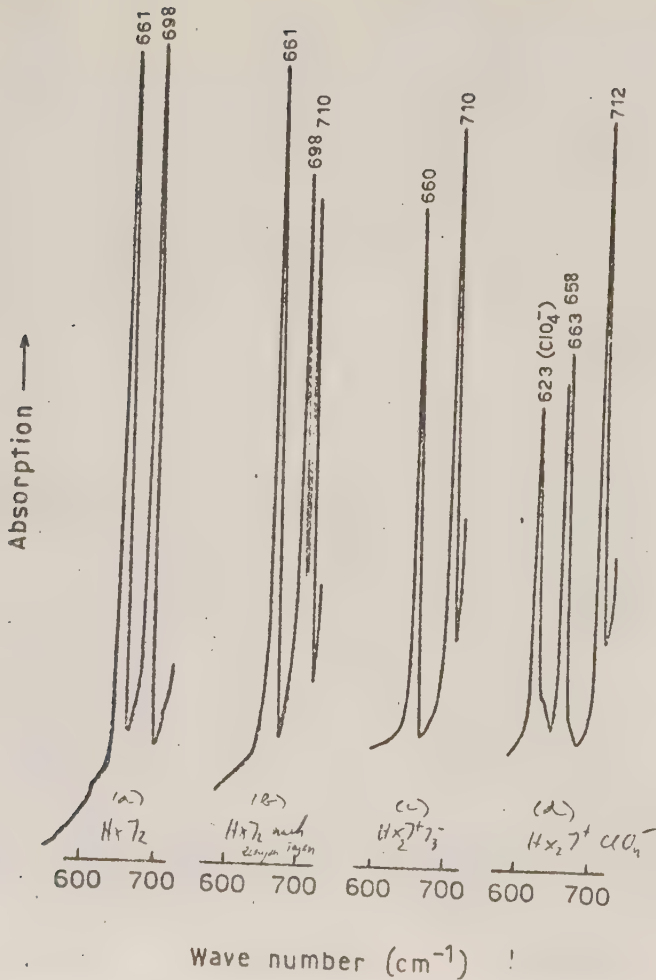


Abb. 44 IR - Spektren der Hexamethylentetramin J Komplexe nach BOWMAKER (Lit.: 31).

Der Acridin - Jod - Komplex.

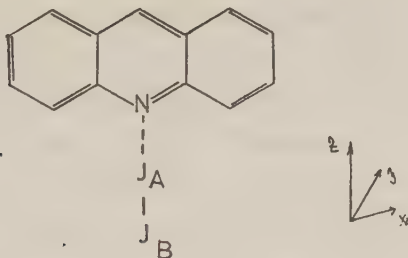


Abb.45

Äquivalente Mengen Jod und Acridin wurden abgewogen, in Chloroform gelöst und gemischt. Der in feinen violetten Nadeln auskristallisierende Niederschlag wurde mit Chloroform gewaschen und getrocknet. Das Produkt erwies sich als recht stabil, es ist weder luft - noch lichtempfindlich. Die Meßergebnisse an dieser Verbindung stimmen im Rahmen der erreichbaren Genauigkeit mit denen von Ichiba und Mitarbeitern überein.

Während man mit Hilfe der Mössbauer - Spektroskopie zwischen den beiden Jodatomen J_A und J_B unterscheiden kann, hat man mit der reinen Kernquadrupolresonanz bei allen bisher untersuchten Charge - Transfer Komplexen jeweils nur vom mittelständigen Jod ein Signal erhalten. (Lit.: 23) Es ist sicher gerechtfertigt, wenn man annimmt, daß das endständige Jodatome eine zu hohe Beweglichkeit besitzt, um ein Signal zu liefern; denn auch ICHIBA u.M. schlossen auf eine festere Bindung des Jod - Brückenatoms durch den höheren Anteil an rückstoßfreien γ - Quanten, den sie von diesem mittelständigen Jodatome erhielten (Lit.: 30).

Der Phenazin - Jod Komplex.

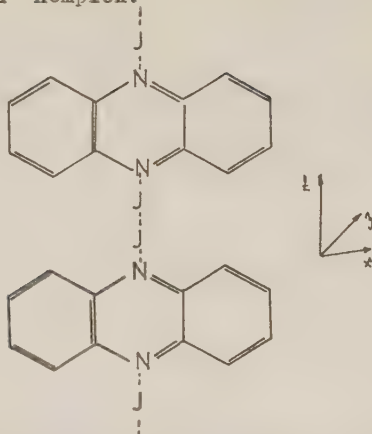


Abb. 46

Herstellung:

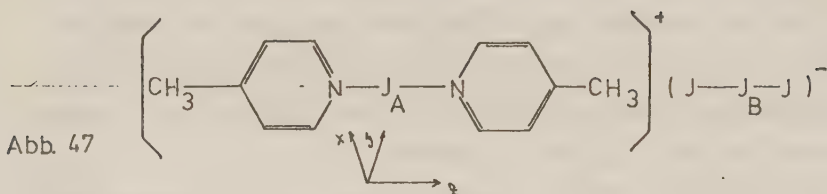
Äquivalente Mengen Jod und Phenazin wurden abgewogen, in Diäthyläther gelöst und gemischt. Der Charge - Transfer Komplex fällt in schönen orangeroten Blättchen aus, die mit Diäthyläther gewaschen und anschließend getrocknet wurden. Auch dieses Reaktionsprodukt erwies sich als licht- und luftunempfindlich. Die Messergebnisse stimmen hier wieder mit denen von ICHIBA und M. überein. Die von diesen Autoren angegebene Strukturformel ist durch eine Röntgenanalyse bestätigt. (Lit.: 34) Da die beiden Jodatome des Moleküls äquivalent sind, konnte nur eine Koppelkonstante gefunden werden. Durch das Zustandekommen des Komplexes tritt eine merkliche Aufweitung der J - J Bindung auf. Während der Abstand der beiden Jod - Atome im freien Jod nur $2,7 \text{ \AA}$ beträgt, vergrößert er sich in dem vorliegenden Charge - Transfer Komplex auf $2,75 \text{ \AA}$.

Die Meßergebnisse an dieser Verbindung, die aus Tabelle 3 entnommen werden können, sind ein interessanter Hinweis auf die Gültigkeit der bisherigen Vorstellungen: In den Komplexen des Types N-J-J war die Elektronendichte des mittleren J bei Charge - Transfer verringert worden, was sich in einer höheren Koppelkonstante, verglichen mit dem Jod - Atom bemerkbar machte. Dies wird damit erklärt, daß vom mittleren J-Atom die Elektronen zum endständigen J

transferiert werden. Im N - J - J - N System ist dies nicht mehr möglich, weil ja nun von beiden Seiten Elektronen vom Stickstoff zum Jod übergehen, sodaß keine Weiterleitung mehr möglich ist. Dadurch ergibt sich eine erhöhte Elektronendichte an den Jodatomen; diese wiederum macht sich in der gegenüber dem Jodatom verkleinerten Koppelkonstante bemerkbar.

Der von ICHIBA (Lit. 30) für den Phenazin-Jod Komplex angegebene Asymmetrieparameter von $\eta = 5,9 \%$ konnte infolge der begrenzten Genauigkeit bei der Frequenzmessung ($\pm 1 \%$) nicht bestätigt werden.

Der Komplex (γ - Picolin J) J₃



Herstellung:

Äquivalente Mengen von γ - Picolin und Jod wurden in absolutem Äthanol gelöst und zusammengegeben. Der in grauschwarzen Nadeln auskristallisierende Niederschlag wurde mit wenig Äthanol gewaschen und nach dem Trocknen in flüssigem Stickstoff aufbewahrt, da er bei Zimmertemperatur unbeständig ist und sich allmählich zersetzt.

Es wurden folgende Frequenzen gefunden:

ν_1	=	368 MHz
ν_2	=	481 MHz
ν_3	=	735 MHz
ν_4	=	962 MHz

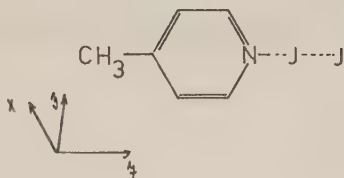
Die Zuordnung der Frequenzen erfolgte in analoger Weise wie beim Bispyridin - Jod Komplex. Man erhält dann:

ν_1	=	368 MHz	J_B
ν_3	=	735 MHz	
ν_2	=	481 MHz	J_A
ν_4	=	962 MHz	

Die Koppelkonstanten und die nach dem TOWNES - DAILEY Modell berechneten Elektronendichten können aus Tabelle 3 entnommen werden. Der Einfluß der CH₃ - Gruppe auf die Frequenz war innerhalb der Meßgenauigkeit kaum feststellbar.

Der Komplex γ - Picolin. J_2 :

Abb 48



Herstellung:

Äquivalente Mengen von γ - Picolin und Jod wurden in wasserfreiem Diäthyläther gelöst, die beiden Lösungen auf etwa -40° C abgekühlt und gemischt. Der in braungelben Blättchen auskristallisierende Niederschlag wurde möglichst rasch filtriert, getrocknet und unter flüssigem Stickstoff aufbewahrt, da er sich an der Luft rasch zersetzt.

An dieser Substanz wurden schon von J. v. TOMKEWITSCH (Lit.: 2) Messungen durchgeführt. Seine Ergebnisse konnten reproduziert und ergänzt werden. Es wurden folgende Frequenzen gefunden:

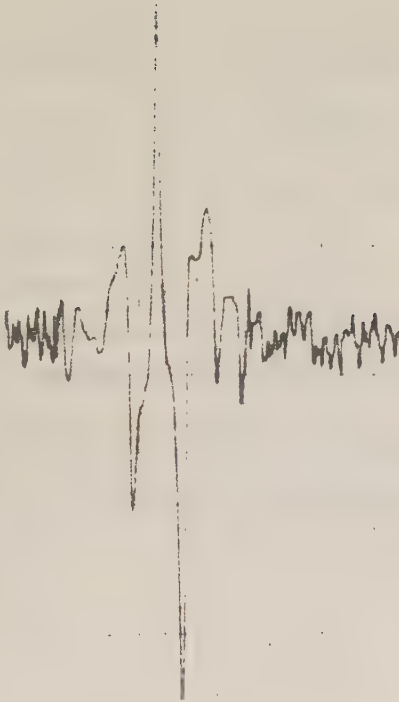
$$\nu_1 = 410 \text{ MHz}$$

$$\nu_2 = 820 \text{ MHz}$$

Daraus ergibt sich ein Asymmetrieparameter von $\eta = 0$ und eine Koppelkonstante von $e^2_{\text{QQ}}/h = 2733 \text{ MHz}$. Die gegenüber dem freien Jodmolekül erhöhte Koppelkonstante zeigt ein Abfließen von Elektronen in Richtung des endständigen Jodatomes an.

Vergleicht man die beiden Bindungsmöglichkeiten $N - J - N$ und $N - J - J$, so stellt sich die Frage, inwieweit das mittelständige Jodatome die Elektronen des Donorsystems auf sich vereinigt. Die Messung zeigt nun, daß im ersten Fall (Ionenkomplex) die Elektronendichte des J^+ weniger zunimmt als im zweiten Falle

die Elektronendichte am mittleren Jodatome im Vergleich zu der des freien Jods gemäß $N \downarrow (J - \overleftarrow{J})$ abnimmt. Dies ergibt in beiden Fällen für das mittlere Jod eine resultierende Elektronendichte, die im Falle des ionischen Komplexes geringer ist als im Molekülkomplex.

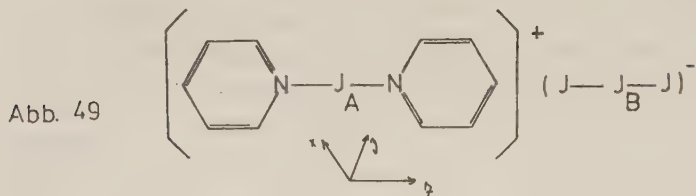


Probe:	γ -Picolin Jod, Plo.J ₂
Magnetfeld:	1124
St.H.	
Lock In:	P2 R, Mod. 122
Verstärkung:	50
Zeitkonstante:	1ms
Phase:	-35°
Frequenz:	50 Hz
Motorgeschw.:	20
Schreiber:	Heath
Geschw.:	60
Verstärkung:	250 mV
Rückkopplung:	
Spannung:	T = 44°K
Frequenz:	410 MHz

Abb. 48a

γ - Picolin-Jod Komplex (Plo.J₂), Übergang 3/2 - 1/2

Der Komplex $(\text{Pyridin}_2 \text{J})^+ \text{J}_3^-$



Herstellung:

Äquivalente Mengen Jod und Pyridin wurden abgewogen, in absolutem Äthanol gelöst und zusammengegeben. Der in graugrünen Kristallen ausfallende Niederschlag ist gut luft- und lichtbeständig.

Reine Kernquadrupolmessungen an diesem Komplex wurden schon von THIEME (Lit.: 1) durchgeführt. Sie wurden im Laufe dieser Arbeit reproduziert und nach Möglichkeit vervollkommen. Es wurden folgende Frequenzen gefunden:

$\nu_1 =$	177 MHz
$\nu_2 =$	315 MHz
$\nu_3 =$	332 MHz
$\nu_4 =$	376 MHz
$\nu_5 =$	477 MHz
$\nu_6 =$	752 MHz
$\nu_7 =$	955 MHz

Entsprechend den Arbeiten von BOWMAKER (Lit.: 23) wird folgende Zuordnung der Frequenzen getroffen:

$\nu_5 =$	477 MHz	J_A
$\nu_7 =$	955 MHz	
$\nu_4 =$	376 MHz	J_B
$\nu_6 =$	752 MHz	

Die dazugehörigen Koppelkonstanten und Elektronendichten können aus Tabelle 3 entnommen werden.

Eine Zuordnung der weiteren Linien ist noch nicht eindeutig möglich; hierzu sind weitere Untersuchungen geplant.

Mit großer Wahrscheinlichkeit ist die sehr schwache Linie bei 177 MHz dem $3/2 - 1/2$ Übergang des endständigen Jods der J_3^- - Gruppe zuzuordnen (Lit.: 23).

Die verbleibenden beiden Frequenzen von 315 MHz und 332 MHz gehen vermutlich auf J_2 Einheiten zurück, die nach einer Röntgenstrukturanalyse von HASSEL (Lit.: 39) ebenfalls im Kristallgitter dieses Komplexes enthalten sind. Erstaunlicherweise besitzt der entsprechende Picolinkomplex diese J_2 Einheiten nicht.

Der Pyridin - Jod Komplex.

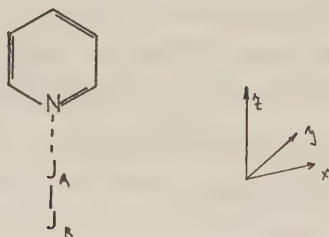


Abb. 50

Herstellung:

Da auch bei der Herstellung dieser Verbindung je nach Wahl des Lösungsmittels und der Versuchsbedingungen verschiedene Produkte erhalten werden (Lit.: 1), wurde, um die gewünschte Molekülverbindung zu erhalten, auf die Verwendung von Lösungsmitteln ganz verzichtet und eine äquivalente Menge Pyridin auf das vorgelegte Jod gegossen. Die in einer exothermen Reaktion entstehende dunkelrote Kristallmasse ist ziemlich luftempfindlich und zersetzt sich langsam unter Bildung eines grün - grauen Reaktionsproduktes.

Aus den zwei gefundenen Frequenzen ergibt sich eine Koppelkonstante von 2670 MHz und ein Asymmetrieparameter von $\eta = 0$. Das TOWNES-DALLEY Modell würde eine Besetzungszahl für das p_z - Orbital von $n_{p_z} = 0,835$ liefern und somit ein Abfließen von Ladung in Richtung endständiges Jod bedeuten, wenn man das freie Jod - Molekül als Bezugspunkt wählt. Es wäre in dieser Hinsicht sicher interessant, auch Messungen am Stickstoff des Pyridins durchzuführen. Zu diesen Messungen wären jedoch erheblich größere Mengen des Komplexes nötig, als zur Verfügung standen. Die Messungen sollen später noch durchgeführt werden.

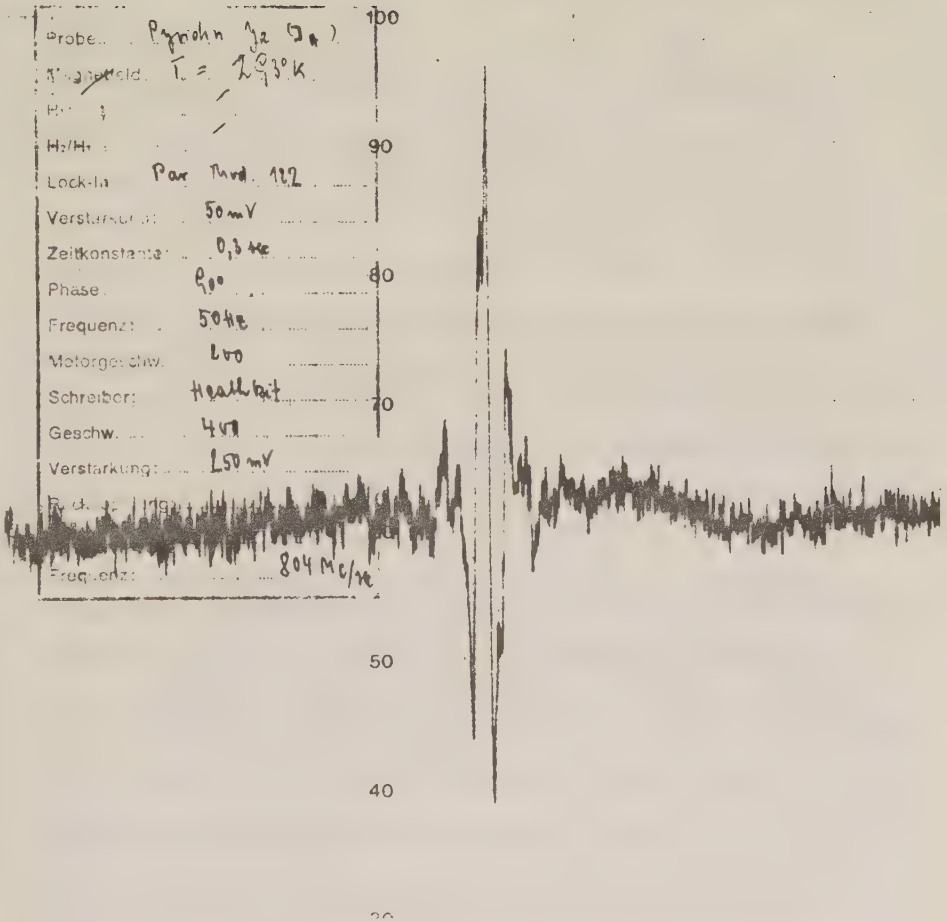


Abb. 51 Pyridin Jod Molekülkomplex Py J₂
 Übergang 5/2 - 3/2

Der Dibenzylsulfid - Jod Komplex.

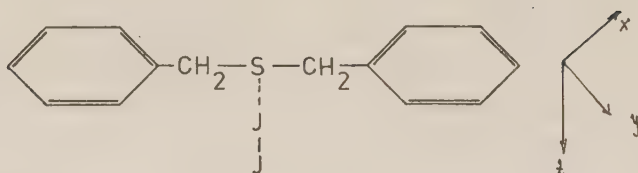


Abb. 52

An dieser Substanz hatte bereits J.v. Tomkewitsch (Lit.: 2) Messungen durchgeführt. Da die Untersuchungen aus apparativen Gründen unvollständig waren, wurde im Rahmen dieser Arbeit noch der höherfrequente Übergang aufgesucht. Es wurden folgende Frequenzen gefunden:

$$\nu_1 = 374 \text{ MHz}$$

$$\nu_2 = 735 \text{ MHz}$$

Daraus errechnet sich eine Koppelkonstante von $e^2qQ/h = 2480 \text{ MHz}$ und ein Asymmetrieparameter von $\eta = 24 \%$. Auch wenn die Bindungsverhältnisse Stickstoff - Jod mit denen der Schwefel - Jod Bindung nicht direkt vergleichbar sind, ist doch das Auftreten eines erheblichen Asymmetrieparameters erstaunlich. Man könnte diese Erscheinung durch eine verschieden starke Beteiligung der p_x - oder p_y -Elektronen in π -Bindungen zum Schwefel oder zum Jod erklären. Weiterhin ist nicht auszuschließen, daß die Verbindungslinie durch die beiden Jodatome einen Winkel zu den Ringebenen bildet.

Für die exakte Bestimmung des Asymmetrieparameters wäre eine wesentlich genauere Frequenzmessung nötig, die jedoch aus apparativen Gründen im Moment noch nicht möglich ist. So kann bei diesem Beispiel der Fehler des Asymmetrieparameters im ungünstigsten Falle $\pm 50 \%$ betragen.

Zusammenfassung.

Insgesamt acht Kernquadrupol - Oszillatoren wurden aufgebaut, um den Frequenzbereich von etwa 200 KHz bis 1100 MHz lückenlos zu überstreichen. Bei der Entwicklung dieser Oszillatoren wurde darauf geachtet, höchste Empfindlichkeit und Stabilität mit möglichst einfacher Bedienbarkeit zu verbinden. So werden die Schwachschwinger mit automatischer Verstärkungs - Kontrolle betrieben und für die Pendler ist eine Empfindlichkeitsregelung vorgesehen. Die fremdgedendelten Oszillatoren sind mit Seitenbandunter - drückung ausgestattet, wodurch die Deutung komplizierterer Spektren bedeutend vereinfacht wird. Durch die besondere Konstruktion der Bandleitungsozillatoren (Oszillator 7 und 8.) wird erstmals die Möglichkeit geboten, auch bei den höchsten für die Kernquadrupol - Resonanzspektroskopie interessierenden Frequenzen bei der Temperatur des flüssigen Stickstoffes zu arbeiten.

Die zum Betrieb der Spektrometer nötige umfangreiche Zusatzelektronik, wie Empfindlichkeitsregler, ZEEMAN - Magnetmodulatoren, Lock - in Verstärker, Sweepgeneratoren und Netzgeräte wurden aufgebaut und erprobt.

Mit Hilfe dieser Meßgeräte wurde zunächst eine Reihe von aliphatischen Jodverbindungen untersucht. Dabei konnte zum erstenmal der $5/2 - 3/2$ Übergang von Tetraiodmethan beobachtet werden.

Es wurden größtenteils Charge - Transfer Komplexe untersucht, die eine N-J Bindung enthalten. Dabei wurden hauptsächlich die Kernquadrupolresonanzspektren des am Stickstoff gebundenen Jods aufgenommen. Frühere Messungen von THIEME (Lit.: 1) und von v. TOMKEWITSCH (Lit.: 2) an einigen Komplexen, die aus apparativen Gründen unvollständig blieben, konnten weitergeführt werden.

Darüber hinaus wurden zum erstenmal an Hexamethylen-tetramin-, Acridin-, Phenazin-, Picolin- und Pyridinkomplexen die Jodübergangsfrequenzen festgestellt. Die Meßergebnisse werden im Rahmen des TOWNES - DAILEY Modells diskutiert. Die dabei gewonnenen Ergebnisse stehen in guter Übereinstimmung mit den bisherigen Vorstellungen über die elektronische Struktur der Stickstoff - Jod Bindung bei derartigen Komplexen.

Literaturangaben:

1. H.Thieme, Diss. München (1965)
2. J. v. Tomkewitsch, Diplomarbeit München (1968)
3. F.A. Cotton und C.B. Harris: Proc. Nat. Acad. Sci. 56, 12 (66)
4. R.V. Pound: Progr. Nucl. Phys. 2, 21 (1952)
5. G.D. Watkins: Diss. Harvard (1952)
6. F.N.H. Robinson: J. Sci. Instr. 36, 481 (1959)
7. J.R. Whitehead: Superregenerative Receivers , Cambridge University Press, New York 1950
8. G.E. Peterson, P.M. Bridenbaugh: Rev. Sci. Instr. 35, 6 (1964)
9. G.M. Muha: Rev. Sci. Instr. 39, 3 (1968)
10. J.D. Graybeal, R. Croston: Rev. Sci. Instr. 38, 1 (1967)
11. G.E. Peterson, P.M. Bridenbaugh: Rev. Sci. Instr. 37, 8 (1966)
12. P.A. Casabella, P.J. Bray: J. Chem. Phys. 29, 1105 (1958)
13. C.H. Dutcher, T.A. Scott: Rev. Sci. Instr. 32, 4 (1961)
14. A. Colligiani: Rev. Sci. Instr. 38, 9 (1967)
15. D.T. Edwards, F.N.H. Robinson: J. Sci. Instr., 44 (1967)
16. T.L. Viswanathan: Rev. Sci. Instr. 39, 4 (1968)
17. T.L. Viswanathan: Rev. Sci. Instr. 41, 3 (1970)
18. G.T.O'Konski: Rev. Sci. Instr. 39, 2 (1968)
19. N. Sullivan: Rev. Sci. Instr. 42, 4 (1971)
20. A. Narath, W.J.O'Sullivan, W.A. Robinson, W.W. Simmons:
Rev. Sci. Instr. 35, 4 (1964)
21. C.T. Yim: Can. J. Chem. 46, 3595 (1968)
22. A.L. Schawlow: J. Chem. Phys. 22, 1211 (1954)
23. G.A. Bowmaker, S. Hacobian: Austr. J. Chem. 22, 10 (1969)
24. D.S. Alderdice, T. Iredale: Trans. Faraday Soc. 62, 1 (1966)
25. R.S. Yamasaki, C.D. Cornwell: J. Chem. Phys. 30, 1265 (1959)
26. S. Koiijma, A. Shimachi, S. Hagiwara, Y. Abe: J. Phys. Soc. Jap.
10, 930 (1955)

27. H. Hartmann, O. Ziegert, H. Haas: Bericht von der Int. Summer School
on Th. Chem., NQR Spectr., Frascati, Oct. 1967
28. B. Buijs, J. L. de Wildt, A. J. Vega, H. W. de Wijn: J. Sci. Instr.
43, 330 (1966)
29. N. S. Vander Ven: Rev. Sci. Instr. 39, 3 (1968)
30. S. Ichiba, H. Sakai, H. Negita: J. Chem. Phys. 34, 4 (1971)
31. G. A. Bowmaker: Private Mitteilung
32. G. Watkins, R. V. Pound: Phys. Rev. 85, 1062 (1952)
33. E. Lucken: Nuclear Quadrupole Coupling Constants
Academic Press, London - New York 1969
34. T. Uchida: Bull. Chem. Soc. Japan 40, 2244 (1967)
35. G. A. Bowmaker: Private Mitteilung
36. H. Wrubel, J. Voitländer: Z. f. Naturforschung 24a, 2 (1969)
37. J. Murrell, Elektronenspektren org. Moleküle, B. I. Hochschulta-
schenbücher, Band 250, Mannheim (1967)
38. C. A. Coulson: J. Chem. Soc. 1442 (1964)
39. O. Hassel, H. Hope: Acta Chem. Scand. 17, 407 (1961)

Lebenslauf.

Am 6. Januar 1940 wurde ich, Fritz Reiter, als Sohn des Apothekers Hans Reiter und seiner Ehefrau Annemarie, geb. Knorr, in Landshut/Bayern geboren.

Nach vier Jahren Volksschule in Landshut besuchte ich das Wilhelmsgymnasium in München, wo ich 1959 die Reifeprüfung bestand. Von 1959 bis 1961 legte ich ein zweijähriges Praktikum ab, wie es für das Pharmaziestudium, das ich im Sommersemester 1962 an der Universität München begann, vorgeschrieben ist. Im Jahre 1965 beendete ich mein Studium mit dem Staatsexamen. Neben der vorgeschriebenen einjährigen Kandidatenzeit belegte ich ab 1965 an der Universität und der Technischen Hochschule in München Vorlesungen über Mathematik, Physik und Elektronik.

Seit 1967 arbeite ich unter der Aufsicht von Herrn Prof. Dr. J. Voitländer an der vorliegenden Dissertation.



